COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & C[ie],
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

169520-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-ET-UNIÈME

DÉCEMBRE 1965

TABLES SEMESTRIELLES



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 8 DÉCEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

A l'occasion du lancement du premier satellite français, des télégrammes de félicitations sont reçus :

— de M. **Richard W. Porter**, délégué de l'Académie nationale des sciences des États-Unis auprès du Comité des Recherches Spatiales (C.O.S.P.A.R.);

— de M. **Usmani Suparco**, à Karachi (Pakistan);

— de M. **Jehan S. Saleh**, Recteur de l'Université de Téhéran (Iran).

M. **M. V. Keldych**, Président de l'**Académie des Sciences de l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques**, remercie l'Académie de l'accueil qui a été fait récemment à la Délégation des savants soviétiques qu'il présidait.

M. **Bernard Decaux** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Jacques Bourcart.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire pour l'an* 1966 publié par le *Bureau des Longitudes.*

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **André Danjon** un Ouvrage intitulé : *Courte histoire de l'Observatoire de Haute Provence* par lui-même. Il s'exprime en ces termes :

J'ai rédigé une *Courte histoire de l'Observatoire de Haute Provence,* qui résume les travaux faits dans les Basses-Alpes depuis 1923. Ce qui s'est écoulé depuis 42 ans peut intéresser les astronomes qui n'en ont pas connu les événements les plus anciens. Grâce à deux mécènes, le général Ferrié avait projeté de créer un grand observatoire privé. Il avait organisé deux campagnes d'observation (1924, 1925) dans les Basses-Alpes. M. André Couder réalisa un télescope de 80 cm qui pouvait servir de modèle à de grands instruments. Jacques Cavalier, directeur de l'Enseignement supérieur, reprit le projet à la mort du général Ferrié (1932). Il s'agissait alors de créer un observatoire commun à tous les astronomes. La Commission du Nouvel Observatoire se réunit de 1932 à 1934, mais le Plan d'outillage

national de 1931, sur lequel nous comptions, fut abandonné. C'est Jean Perrin, sous-secrétaire d'État (1936-1937) qui décida la construction de l'Observatoire de Haute Provence à Saint-Michel (Basses-Alpes), dépendant du Centre National de la Recherche Scientifique, et qui le dota d'un budget. Les directeurs qui se sont succédé au C. N. R. S. ont rendu de très grands services à la cause de cet Observatoire.

— par M. **Georges Chaudron**, le Compte rendu d'un colloque international du Centre national de la Recherche scientifique, *Processus de nucléation dans les réactions des gaz sur les métaux et problèmes connexes*, qui s'est tenu à Paris du 10 au 15 juin 1963.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° La Physique dans l'industrie et au Laboratoire : *Introduction à l'optique corpusculaire*, par Noël J. Félici.

2° Mémorial des sciences mathématiques : *Totalisation des séries dans les espaces abstraits*, par W. J. Trjitzinsky.

3° Cartes topographiques de l'État-Major, au 1/80 000e :
Cartes géologiques détaillées; Avranche, Rocroi, Bar-le-Duc, Sarreguemines, Wassy, Reims, Givet, Mortagne, Brioude, Gray, Troyes, Calvi, St-Flour, Corte, Abbeville, Douai, Rethel avec *Notices explicatives*.

4° *Cartes du Tapis végétal et des conditions écologiques*, à l'échelle du 1/1000 000e, publiées par The Indian Council of Agricultural Research : *Mysore, Bombay* par Henri Gaussen, P. Legris, M. Viart, V. M. Meher-Lomji, L. Labroue.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Henri Villat** signale la présence de M. **John Carstoiu**, Président de l'International Consultant Scientists Corporation de Brookline (Massachusetts) et M. **Jean-Jacques Trillat** celle de MM. **Pei Shi Zeng**, Directeur de l'Institut Biophysique de Zoologie, Membre de l'Academia Sinica, **Shu Shu Jung**, Professeur à l'Institut de Physique, **Sun Wu Xi**, Directeur adjoint de l'Institut de Chimie appliquée, **Zheng Su Ching**, Professeur à l'Institut de Mathématiques. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Washington, le 2 décembre 1965, de M. *Hugh Dryden*, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Maurice Roy**.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur MARCEL DELÉPINE,
Membre de la Section de Chimie,
par M. **CHARLES DUFRAISSE** (*).

A la date du 13 septembre 1965, on relève sur la liste de présence de notre Compagnie la signature de **MARCEL DELÉPINE**. Ce devait être la dernière fois. Après trente-cinq ans d'une exemplaire fidélité à nos séances, notre regretté Confrère nous quittait définitivement pour s'éteindre peu après, le 21 octobre 1965.

Stéphane-Marcel Delépine est né le 19 septembre 1871 à Saint-Martin-le-Gaillard, petite bourgade sise en Seine-Maritime. Il appartenait à une famille de cultivateurs aisés, origine dont il manifestait une fierté sans affectation.

Ainsi qu'il arrive souvent, sa mère eut une influence décisive sur les débuts de ce qui devait être une brillante carrière. Elle favorisa son goût précoce pour la science en lui donnant les moyens d'entreprendre des études pharmaceutiques, voie où l'avait précédé son frère aîné.

Lui-même a retracé les étapes qui devaient l'amener jusqu'aux plus hauts sommets. Un tel récit, dans sa volontaire simplicité, pimentée d'un humour léger, serait à recommander à la jeunesse. Elle y verrait que la réussite peut être le fruit de l'intelligence alliée au travail, plutôt que celui du favoritisme, contrairement à une idée trop répandue.

Venu à Paris, le jeune étudiant mena de front avec brio la conquête de ses grades à la Faculté de Pharmacie, à la Faculté des Sciences et dans l'Administration hospitalière. C'est ainsi qu'il obtint finalement les titres de Docteur en Sorbonne, de Professeur à la Faculté de Pharmacie et de Pharmacien des Hôpitaux, tout en accumulant un important bagage de publications scientifiques originales.

Plus tard, en 1928, il fut admis à l'Académie de Médecine.

Puis, en 1930, il succéda à Charles Moureu au Collège de France, occupant ainsi la chaire de son ancien Maître Marcelin Berthelot, dont il avait été l'assistant.

La même année, il était élu à l'Académie des Sciences.

A l'époque où il fit ses premières armes dans la recherche, la chimie, plus particulièrement la chimie organique, traversait une crise sévère en raison du changement de notation, la notation dite par équivalents, cédant le pas à la notation dite atomique.

Ce qui en fit la gravité, ce fut, moins le désagrément d'avoir à remanier ses habitudes, que l'obligation d'abandonner un système, presque le sentiment d'une apostasie.

Les « équivalentistes », en effet, appartenaient au clan des physiciens et des chimistes qui tenaient pour chimérique la Science à la dimension de la molécule, quand ils n'allaient pas jusqu'à nier la discontinuité de la matière.

Ils traitaient volontiers de visionnaires les « atomistes » qui s'estimaient en mesure d'accéder, non seulement à la connaissance des structures moléculaires, mais jusqu'à la distribution réelle dans l'espace des atomes constituants, ce qui est l'objet de la stéréochimie.

De là un conflit acerbe et prolongé dont les véhémences ont laissé des traces dans la bibliographie.

Delépine eut la perspicacité de faire d'emblée le bon choix, celui des atomes, déjà adopté il est vrai, quoique avec un fâcheux retard, par beaucoup d'organiciens français. Néanmoins, il ne fut pas dispensé pour cela, pas plus que ses contemporains, de posséder l'autre notation, indispensable pour lire les documents anciens et aussi les publications des irréductibles à la manière de son Maître Berthelot.

Peut-être est-ce de cette ambiance orageuse que lui est né un vif penchant pour la stéréochimie.

En tout cas, il fut de ceux qui eurent le privilège de vivre assez pour voir le triomphe de l'atomisme, après en avoir été les actifs partisans pendant les années de lutte. Car les organiciens de la fin du siècle précédent, très en pointe relativement à la physique de l'époque ont construit par leurs modestes méthodes expérimentales, si injustement décriées, un modèle atomique basé sur le roc inébranlable du principe de Pasteur. Leurs conceptions étaient tellement parfaites que, lorsque survinrent les découvertes qui bousculèrent de fond en comble la vieille physique, eux n'eurent pas même un signe à changer à leurs formules. Bien mieux, en juste revanche de certains dédains passés, il est arrivé et il arrive encore à la quantomécanique de s'en référer au carbone conçu par les organiciens pour ajuster des raisonnements ou bien des calculs particuliers.

L'œuvre de Marcel Delépine est considérable.

Elle est marquée par de nombreuses découvertes dont certaines perpétueront son nom.

Telle est, par exemple, la réaction dite de Delépine pour la préparation des amines primaires, ou bien tant de réactions, de techniques et d'ingénieux tours de mains, dont sont émaillés ses mémoires.

Il en sera de même pour des composés insolites, comme le sulfate de méthylène; des fonctions nouvelles, comme la fonction sulfure d'éthylène; des associations singulières, comme celle qu'il dénomma « racémiques actifs »; des phénomènes d'oxyluminescence, analogue à celle du phosphore, mais produite par l'autoxydation de corps sulfurés.

Il restera également, en tant que précurseur, dans la notion de macromolécules. Il fut, en effet, le premier à définir correctement des multipolymères, ceux du formol, qui préfiguraient les fameuses molécules

filiformes de Staundiger. Il portait ainsi le premier coup à la vieille notion de micelle, aussi vague que stérile.

Trés éclectique, il a touché, avec une puissance peu commune, aux domaines les plus variés de la chimie : la physicochimie; la thermochimie, par des mesures de chaleurs de réactions; la photochimie, spécialement par les phototransformations dans la série des complexes; la cristallographie, à l'occasion de déterminations de structures; la chimie minérale, par maintes acquisitions, dont, curieusement, un procédé d'obtention du tungstène pur longtemps utilisé dans l'industrie des filaments pour lampes électriques, mais la chimie minérale lui doit surtout l'important chapitre et ses annexes consacrés à l'iridium dans le grand traité de notre Confrère Paul Pascal; la chimie organique naturellement, où il amoncela un énorme matériel expérimental, concernant les divers chapitres de cette science, les aldéhydes, les terpènes, les hétérocycles, les alcaloïdes, les composés sulfurés, pour ne citer que quelques titres émergents; la chimie des complexes, curieuse discipline tenant à la fois de la minérale et de l'organique, dominée certes par le nom prestigieux de Werner, mais où il se tailla une belle réputation, principalement avec les dérivés de l'iridium, dont l'étude, l'une de ses prédilections, s'est poursuivie interminable et, d'ailleurs, hélas ! non terminée; la stéréochimie, dont il fut l'un des Maîtres les plus autorisés par ses travaux originaux mais aussi par des exposés, comme sa conférence pour le cinquantenaire du tétraèdre et le chapitre du traité de Grignard, deux monuments de la théorie; la biochimie; la biologie même, par des études sur des moisissures et levures; la chimie analytique, un de ses sujets favoris dont il fut un expert renommé; la chimie industrielle, en exerçant, des années durant, la direction effective des services de recherches d'une très grande firme française; enfin, pour couronner le tout, l'histoire de la chimie, par des études pénétrantes sur l'évolution des idées ou sur les biographies de notabilités scientifiques.

Quel que soit le domaine dans lequel se soit exercée son activité il y déployait toujours les mêmes qualités : documentation étendue, profondeur des conceptions, minutie expérimentale, clarté d'exposition. Toutes les innombrables questions auxquelles il s'est intéressé ont toujours été traitées avec le même soin, aussi bien les plus humbles détails des techniques opératoires que les plus hautes spéculations de la doctrine.

Le volume de sa production scientifique est vraiment extraordinaire, et l'on a encore plus de raisons de s'en étonner, tout comme de l'admirer, si l'on considère que la plus grande partie est sortie de ses mains seules.

Certes, il a eu nombre de brillants élèves, parmi lesquels il eut la joie de compter une fille, puis une petite fille; aussi ses publications en collaboration forment-elles une liste impressionnante. Mais, même quand il avait autour de lui plusieurs collaborateurs exercés, il continuait à opérer par lui-même et à traiter personnellement de bout-en-bout ses propres

recherches, sans aide aucune. Et combien de fois ne lui est-il pas arrivé de reprendre les résultats de ses élèves pour être bien sûr de leur exactitude.

Féru de manipulations fines, il avait pour le laboratoire une véritable passion. Celle-ci assurément, n'allait pas jusqu'à le réduire à l'isolement. Bien au contraire, son obligeance était proverbiale. Il ne ménageait ni son temps ni sa peine pour le service de la Science et même pour les intérêts privés des Savants. Mais aucun de ceux qu'il recevait avec tant d'affabilité, ou bien pour qui il se dérangeait si volontiers, ne pouvait se douter du sacrifice qu'il leur faisait en leur donnant de précieuses minutes dérobées aux chères expériences en cours.

L'âge de la retraite, en 1941, ne fut pas celui du ralentissement. Tant que ses forces le maintinrent debout, il consacra au maniement des appareils et réactifs tous ses moments disponibles, jusqu'à ce 10 septembre dernier, où, âgé de 94 ans et déjà presque défaillant, il alla, six semaines seulement avant sa mort, jeter un ultime regard à ses cristallisoirs où l'attendaient les complexes nouveaux venus de l'iridium.

En dehors de son laboratoire, il affectionnait beaucoup la bibliothèque, où il faisait de longues stations, lisant les nouveautés ou compulsant les anciens périodiques. Servi par une mémoire prodigieuse, il se tenait au courant de tout ce qui, passé ou présent, se rattachait à la chimie.

Il faisait profiter de son érudition l'entourage immédiat de ses élèves, mais aussi les auditeurs de ses leçons à l'amphithéâtre. Car il fut professeur et excellent professeur.

Comme on l'imagine, sa réputation fut grande à l'étranger, où l'on ne manqua pas de l'attirer, soit pour en obtenir des exposés toujours très appréciés, soit pour lui conférer maintes distinctions honorifiques : décorations ou admissions dans les Sociétés savantes et les Académies.

En France même, sans avoir jamais, sous aucune forme, brigué aucune faveur, il fut Président d'honneur de la Société chimique et Commandeur de notre Grand Ordre national, tandis que notre Compagnie lui conférait, en 1961, la Médaille Lavoisier et, le Centre National de la Recherche Scientifique, la Médaille d'Or en 1963.

Un philosophe conseillait jadis d'attendre le dernier soir d'une vie avant de se risquer à la proclamer heureuse.

Cette réserve n'est pas de mise quant à Marcel Delépine, car, heureux, il l'a toujours été comme le méritait son éminente personnalité.

Heureux, il le fut, dès le départ, dans le milieu natal, heureux dans ses études, dans le déroulement de sa carrière, dans ses travaux, dans ses élèves, dans les succès de son École, dans l'estime et la vénération qu'il inspirait.

Heureux, il le fut aussi dans son foyer, où veillait sur lui une tendre vigilance.

Et sans doute faut-il voir dans cette douce influence familiale le secret de la sérénité et de l'équilibre qui émanaient de tout son être et qui lui permirent de se consacrer à la Science, corps et âme.

Que, du moins, cette évocation du bonheur qu'ils lui ont donné soit une consolation pour les Siens, dans une douleur à laquelle prennent part ses Confrères de l'Académie des Sciences.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

DÉSIGNATIONS.

M. **Boris Vodar**, Directeur du laboratoire des hautes pressions du **Centre national de la Recherche scientifique** est désigné comme représentant français au **Comité du Conseil International des Unions scientifiques** (I. C. S. U.) des données numériques pour la science et la technologie.

RENOUVELLEMENT ANNUEL DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

A la majorité des suffrages exprimés :

M. **Pierre-P. Grassé** est élu Vice-Président pour l'année 1966.

MM. **Albert Caquot** et **Roger Heim** sont réélus Membres des Commissions administratives.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE NOVEMBRE 1965.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Les conditions hydrogéothermiques du district volcanique du Kamtchatka*, par BORIS G. POLJAK, EVGENIĬ A. VAKIK, EKATERINA N. OVTCHINNIKOVA. Moscou, 1965; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Le volcan sans nom et particularité de sa dernière éruption de* 1955-1963, par GEORGIĬ S. GORCHKOV. Moscou, 1965; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Déchiffrement des aérophotographies en sylviculture*, par NIKOLAĬ G. KHARIN. Moscou, 1965; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Géologie et méthodes de recherches et exploration des gisements de Rhodésite-Asbeste, par VEDERNIKOV N. NIJOLAEVITCH, ESENOV CH. ESENOVITCH, BOUDAĬ M. MATVEEVITCH. Alma-Ata, 1965; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Que sais-je ? Histoire de la biologie, par JEAN THÉODORIDÈS. Paris, Presses universitaires de France, 1965; 1 vol. 17,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Mécanique, par MAURICE ROY. Tome I : *Corps rigides*. Tome II : *Milieux continus*. Paris, Dunod, 1965; 2 vol. 25 cm.

Œuvres de Lavoisier. Tome VII. Préface de LOUIS DE BROGLIE. *Correspondance recueillie et annotée* par RENÉ FRIC, avec la collaboration de MAURICE DAUMAS et DOUGLAS MC KIE. Fascicule III (1776-1783), p. 587-758. Paris, Albin-Michel, 1964; 1 vol. 27,5 cm.

Action de l'imidazole sur les premiers métabolites de la thalidomide. Étude de la scission du noyau phtalimide, par SIMONE CHAMPY-HATEM, extrait de *Arzneimittelforschung*. Tome 15, 1965; p. 508-512; 1 tirage à part 30 cm.

Aus der medizinischen Fakultät Halle. *Aktuelle Fragen der gerichtlichen Medizin*, von MILAN VAMOSI. *Aktuelle Probleme der inneren Medizin*, von HEINZ KROSCH und WOLFRAM KAISER. 2 vol. 24 cm.

Institut für Systematische Botanik und Pflanzengeographie Halle. *Vegetationskundliche untersuchungen als Beiträge zur Lösung von Aufgaben der Landeskultur und Wasserwirtschaft*, von HERMANN MEUSEL und RUDOLF SCHUBERT, 1964; 1 fasc. 29,5 cm.

Répertoire national des Laboratoires. La recherche universitaire. Sciences exactes et naturelles. Tome I : *Physique*. Paris, Délégation générale à la recherche scientifique et technique, 1964; 1 vol. 27 cm.

Cours de mécanique générale. Propédeutique et Licence, par HENRI CABANNES. Deuxième édition. Paris, Dunod, 1966; 1 vol. 25 cm.

Historique de la percée du Mont-Blanc. Les Précurseurs. Première partie 1814-1945. Aoste, Imprimerie valdotaine, 1962; 1 vol. 24 cm.

Ciba Foundation. Study Group n° 22. *Gonadotropins. Physicochemical and Immunological properties*, in honour of C. HAMBURGER. Edited by G. E. W. WOLSTENHOLME and JULIE KNIGHT. London, J. and A. Churchill, 1965; 1 vol. 19 cm.

Leukemias. Early diagnosis Hemathormon treatment, by VICTOR CASTRO PAULLIER. Montevideo, Editorial Prometeo, s. d.; 1 vol. 17,5 cm.

Inyecciones en obras murales. Restauracion y conservacion de templos, pinturas murales, esculturas y retablos carcomidos. Opusculo Primero, por FERNANDO DERQUI. Madrid, 1946; 1 fasc. 19,5 cm.

Calculos de Pilotes, 4 a edicion, por FERNANDO DERQUI. Madrid, 1954; 1 vol. 24 cm.

Pilotajes especiales, 7 a edicion, por FERNANDO DERQUI. Madrid, 1958, 1 vol. 24 cm.

L'histoire de la découverte du système périodique des éléments chimiques et l'apport de Béguyer de Chancourtois, par J.-W. VAN SPRONSEN. Université de Paris, Palais de la Découverte, Série D. 103, 1965; 1 fasc. 18 cm.

Premier Ministre. Institut national des sciences et techniques nucléaires. *Étude et réalisation d'un spectromètre β à champ magnétique axial uniforme, muni d'un sélecteur de coïncidence β-γ. Étude des spectres β du* ^{32}P, ^{203}Hg, ^{198}Au. *Mesure des coefficients de conversion du* ^{203}Tl *et du* ^{198}Hg, par DANIEL PARSIGNAULT. Thèse, Rapport C. E. A.-R 2631. Centre d'études nucléaires de Saclay, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Id. Commissariat à l'énergie atomique. *Étude de la production d'hypéron et d'antihypéron dans les collisions antiproton-proton* A 4 GeV/c, par DANIEL REVEL. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2798. Centre d'études nucléaires de Saclay, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Contribution à l'étude des réactions* (*d*, *p*) *et* (*d*, α) *sur* 160 *et* 11 B *de* 200 KeV *à* 1 MeV, par Mme NICOLE LONGEQUEUE. Thèse. Rapport C. E. A.-R. 2807. Centre d'études nucléaires de Grenoble, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Le C. N. R. S. : 25 ans de recherche scientifique. Paris, La Documentation française, 1965; 1 vol. 20,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Ministères des anciens Combattants, et de l'Éducation nationale. École pratique des hautes études. Centre de recherches Charles Richet. *La famine*, par CHARLES RICHET et ANTONIN MANS. Paris, 1965; 1 vol. 24 cm.

Office international des Épizooties. *Rapport du Directeur à la XXXIIIe Session générale du Comité de l'Office international des épizooties*, Paris, 24-29 mai 1965, par R. VITTOZ. Paris, 1965; 1 vol. 24 cm.

Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. *La lutte biologique.* Rapport général de la Commision d'études. Paris, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Four hundred Years of the Copernican heritage, by EUGENIUSZ RYBKA. Jagellonian University of Cracow, 1964; 1 vol. 22 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Catalogue illustré des plantes des environs d'Achkhabad*, par VALILIĬ V. NIKITINI. Moscou, Institut de botanique, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Section sibérienne. *Introduction à l'étude des péridiniens fossiles*, par TAMARA F. VOZJENNIKOVA. Moscou, Institut de géologie et de géophysique, 1965; 1 vol. 25 cm (en langue russe).

Id. *Tilleuls et Tiliacées de Sibérie occidentale*, par IOU P. KHLONOV. Novosibirsk, Institut de Biologie, 1965; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Les bois de Pins de la Sibérie centrale et de la région du Lac Baïkal*, par AVRAMIĬ V. POBEDINSKIĬ. Moscou, 1965; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Poissons de Biélorussie.* Minsk, Section de zoologie et parasitologie. 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

L'école de Pomorje dans l'architecture serbe, par VOJISLAV KORAC in *Monographies*, Tome CCCLXXXIV, *Classe des sciences sociales*, n° 49. Rédacteur JORJO TADIC. Beograd, Académie serbe des sciences et des arts, 1965; 1 vol. 24 cm (en langue russe).

Guide de l'ouvrier de l'industrie des gaz, par M. TCHOUGOUNOV, A. KHOMITCH. Minsk, 1965; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Perfectionnement du calcul des salaires, par BOGDAN V. PACHKEVITCH. Minsk, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Projet de technologie de la construction des carrières par application de la technique de l'action ininterrompue, par MIKHAIL G. NOVOJILOV, BORIS N. TARMAKOVSKIĬ, MIKHAÏL I. BARSOUKOV. Moscou, 1965; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Construction en ciment armé, par NIKOLAÏ P. FROLOV, VALERIĬ G. BESSONOV, VITALIĬ F. ZALOZO, TIMOFEÏ M. PETSOL'B, IVAN V. SMEKH. Minsk, 1965; 1 fasc. 20 cm (en langue russe).

Refuerzo de obras. 2e edicion, por FERNANDO DERQUI. Madrid, 1955; 1 vol. 24 cm.

Ueber die Aktivität der oberflächen Fester Körper, von J. ARVID HEDVALL, in *Chalmers tekniska Högskolas Handlingar*, Nr 304, 1965; 1 vol. 24,5 cm.

Wenner-Gren Foundation for anthropological Research. *Report for the Fiscal Year* February 1, 1963-January 31, 1964; 1 vol. 25 cm.

L'aplasie myélo-lymphoïde de l'irradiation totale, Expression, Applications, Traitement, par GEORGES MATHÉ, JEAN-LOUIS AMIEL, LÉON SCHWARZENBERG. Préface de Z. M. BACQ. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Robert Debré).

Connaissance des temps. Éphémérides astronomiques pour l'an 1966, publiée par le Bureau des Longitudes Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

La physique dans l'industrie et au laboratoire. *Éléments des échanges thermiques*, par Louis Weil. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Contribution à l'interprétation des mesures de débit et de rabattement dans les nappes souterraines, par R. Brémond. Préface de Yvan Cheret. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Cours d'Océanographie physique. Théories de la circulation générale. Houles et vagues, par Henri Lacombe. Préface d'André Gougenheim. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 27 cm (présenté par M. André Gougenheim).

Recherches d'histoire des mathématiques sous la direction de G. F. Rybkine et A. P. Youchkevitch, par Adolphe-André Youschkevitch. Moscou, 1965; 1 vol. 20,5 cm.

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu 1945-1964, par Tadeusz Klanowski. Poznan, 1965; 1 vol. 22 cm.

Munera Poznaniensia Ksiega Pamoatkowa. Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dla Uczczenia 600-Lecia Zalozenia *Uniwersytetu Jagiellonskiego*, pod redakcja Gerarda Labudy. Poznan, 1965; 1 vol. 24 cm.

Formatia reticulata, de O. Sager, A. Mares, V. Nestianu. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romîne, 1965; 1 vol. 24 cm.

Omagiu lui Nicolae Gh. Lupu cu prilejul implinirii a 80 *de ani.* Editura Academiei Republicii populare romîne, 1965; 1 vol. 29,5 cm.

Ampelografia. Vol. IV, V, VI, de Gherasim Constantinescu, Elena Negreanu, Victor Lazarescu, Ilie Poenaru, Olga Alexei, Gheorghe Mihalca, Camelia Boureanu. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romîne, 1962; 3 vol. 29,5 cm.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

HISTOIRE DES SCIENCES. — *La bibliothèque et les lectures de Claude Bernard.* Note (*) de M. **Joseph Schiller** et Mme **Tetty Schiller**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le centenaire de la publication de l'*Introduction à l'étude de la médecine expérimentale*, est une occasion pour rechercher les sources qui ont pu contribuer à la genèse d'une œuvre qui marque un tournant dans l'histoire de la pensée scientifique.

Une recherche méthodique dans des archives et dans des bibliothèques nous a permis de trouver, à côté de documents inédits, une publication qui représente une source d'information indirecte mais non négligeable, pour la connaissance de Claude Bernard. Il s'agit du *Catalogue des livres composant la bibliothèque scientifique de Claude Bernard* (1), la vente ayant eu lieu le 5 juin 1878, soit quatre mois après sa mort, à son domicile, 40, rue des Écoles. Les experts étaient les Baillière qui ont édité presque toute l'œuvre de Claude Bernard. Ce catalogue n'est pas le seul signalé dans la littérature puisque Justin Godart (2) fait mention d' « un registre qui est le catalogue alphabétique de sa bibliothèque, tenu par Claude Bernard ». Ce catalogue qui contient 1275 titres de volumes ou collections numérotées, ne correspond pas entièrement au catalogue de vente.

En effet, Justin Godart remarque : « Seuls le *Balzac* de Champfleury et la *Physiologie du Goût* de Brillat-Savarin, représentent la littérature. Tout le reste est médical ». Par contre, le catalogue de vente comporte une section (VI) *Littérature et Philosophie*, mais ces deux auteurs n'y figurent pas. D'autre part, on en retrouve soixante-dix autres parmi lesquels Lucrèce, Molière, Montesquieu et Malebranche. La littérature sous forme de roman et de poésie est pratiquement absente, à l'exception toutefois de celle du physiologiste Haller, poète suisse apprécié et de Gœthe. Toutes les sciences sont représentées par des ouvrages et des périodiques : mathématiques, physique, chimie, géologie et paléontologie. La physiologie tient la place la plus importante suivie de la médecine, chirurgie et obstétrique étant moins bien représentés. Si, comme l'a dit Renan, « Claude Bernard était aussi peu médecin que possible », on peut ajouter qu'il l'était en connaissance de cause. La philosophie, sous la forme de philosophie scientifique est bien représentée. On relève les noms de Bacon, Helvetius, Hobbes et Leibniz, et parmi ses contemporains, ceux d'Auguste Comte, Herbert Spencer, Taine, ainsi que Rémusat.

Ampère et Chevreul sont aussi représentés par leurs ouvrages philosophiques. Des quatre *philosophes actifs* ([3]) qu'il estime : Galilée, Descartes, Newton et Leibniz, seul le dernier nommé est représenté. De même, manque le *Manuel de l'histoire de la philosophie* de Tennemann traduit par Victor Cousin et qui devait servir à Jacques Chevalier à faire de Claude Bernard, une fois de plus, un métaphysicien.

Certains ouvrages ne manquent pas d'être inattendus. C'est ainsi qu'on trouve plusieurs ouvrages sur la grammaire et le langage dont : *Observations sur l'orthographe ou orthographie française* du célèbre éditeur A. Firmin-Didot; la *Grammaire des Grammaires* de Girault-Duvivier; *Le mot, base de la raison et source de ses progrès* de Letellier, auxquels on peut ajouter les ouvrages du célèbre Max Müller (promoteur de la notion d'aryen appliquée aux langues indo-européennes mais non aux crânes) comme *La science du langage*. La mention de ces ouvrages présente un double intérêt. D'une part, à cause des opinions variées portées sur le style de Claude Bernard par Ernest Renan, Paul Bert et Jean Rostand; d'autre part, à cause de l'opinion diamétralement opposée à celle de Lavoisier et de Condillac qui affirmaient que le langage scientifique fera la science.

Signalons à titre de curiosité des ouvrages à caractère financier : *L'or et l'argent* de Wolowski, *La monnaie et le mécanisme de l'échange* de Jevons-Stanley et *Le crédit viager* de Montry.

Quelques remarques générales s'imposent. Si l'on en juge d'après ses livres personnels, Claude Bernard était avant tout un homme de son siècle. Lui, dont les qualités d'historien sont indiscutables, possédait peu d'ouvrages anciens, surtout en latin. On peut signaler ceux de Vésale, Harvey, Lower, Fabrice d'Aquapendente, Swammerdam et Régnier de Graaf qui bénéficiait d'une estime particulière dans l'opinion de Claude Bernard. Les ouvrages en langues étrangères : allemande, anglaise et italienne sont rares à l'exception de ceux qui traitent de la physiologie et sont le plus souvent représentés par des traductions en français. Quant à la physiologie elle-même à quelques exceptions près, comme Tiedemann, les ouvrages la concernant sont tous postérieurs à sa formation scientifique et à ses plus grandes découvertes, même si l'on prend arbitrairement une date aussi tardive que 1854, année de sa nomination à la chaire de Physiologie générale à la Sorbonne. Cette constatation est importante et utile à l'usage de ceux qui sont à la recherche d'influences occultes que les physiologistes allemands auraient exercées sur Claude Bernard. Pareille recherche indique une incompréhension de la nature des problèmes traités et de la méthode utilisée qui font justement l'originalité de Claude Bernard.

Une autre remarque concerne l'affirmation maintes fois répétée mais jamais justifiée, de l'antidarwinisme de Claude Bernard. Un nombre suffisant d'ouvrages sur l'Évolution figure dans sa bibliothèque pour que leur lecture puisse lui donner des idées précises sur l'état du problème.

Dans les considérations qu'il fait à ce propos dans ses ouvrages de physiologie générale, il en parle en connaissance de cause.

Dans certains cas, des corrélations peuvent être établies entre ses lectures et des influences potentielles qui se seraient exercées sur lui. C'est ainsi qu'on a pu parler de Zimmermann en tant que précurseur de la méthode expérimentale. S'il est facile de démontrer que l'influence de Zimmermann a été nulle, par contre certains auteurs non cités dans l'*Introduction* permettent de faire des rapprochements. Tel est le cas du physiologiste et hématologiste Denis qui, dès 1830, expose des idées saines sur la méthode expérimentale. De même, quand Claude Bernard parle de Gœthe et de la méthode expérimentale, on peut être sûr qu'il les connaît de première main.

Le catalogue de sa bibliothèque est une fenêtre ouverte sur la vie intellectuelle de Claude Bernard. Il n'indique l'existence d'aucune influence décisive. Claude Bernard n'en a connu que deux : Magendie et l'animal d'expérimentation.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) *Catalogue des livres composant la bibliothèque scientifique de Claude Bernard*, J.-B. Baillière et Fils, Paris, 1878.

(2) JUSTIN GODART, *Les Reliques de Claude Bernard*, Éditions Publirex, Villefranche, 1939, p. 22-23.

(3) CL. BERNARD, *Philosophie*, Texte publié et présenté par JACQUES CHEVALIER, Boivin, Paris, s. d.

(6, *rue du Pont-de-Lodi, Paris,* 6e.)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Étude de certaines suites* $\{\lambda\alpha^n\}$ *dans les* I-*adèles*. Note (*) de Mme **Marthe Grandet-Hugot**, présentée par M. Paul Montel.

Le but de cette Note est de généraliser aux I-adèles certains résultats concernant la répartition modulo 1 des suites $\{\lambda\alpha^n\}$ dans le domaine réel. On sait [4] que si $(\lambda\alpha^n)$ admet, modulo 1, un nombre fini de points d'accumulation, l'ensemble des α et l'ensemble des λ sont des ensembles dénombrables; si, de plus, α est algèbrique, alors α appartient à l'ensemble S des nombres de Pisot.

Nous noterons par Q le corps des rationnels, par P l'ensemble des valuations de Q, o désignant la valuation ordinaire et p la valuation p-adique avec $|p|_p = p^{-1}$; Q_p désignera la complétion de Q pour la valuation p-adique et Ω_p sa clôture algébrique.

Soit I un sous-ensemble *fini* de P, nous poserons

$$I^+ = I \cup \{o\}, \qquad I^- = I - \{o\} \quad \text{si } o \in I,$$

V_I désignera l'anneau des I-adèles de Q, sous-ensemble de l'anneau V_P des adèles de Q, c'est-à-dire

$$V_I = \{x \in V_P;\ x_p = 0 \text{ pour } p \notin I\};$$

enfin, Z [I] désignera le sous-anneau de Q ainsi défini

$$Z[I] = \{x \in Q;\ |x|_p \leq 1 \text{ pour } p \notin I^+\}.$$

Nous appellerons domaine fondamental le sous-ensemble $F_a(I)$ de V_I ainsi défini :

$$F_a(I) = \{x \in V_I;\ |x|_p < 1 \text{ pour } p \in I^-\}$$

et

$$a \leq x_0 < a + 1,$$

où a est un nombre réel fixe. Le théorème d'Artin s'énonce alors :

Théorème d'Artin [(1), (2)]. — *Soit un élément* x *de* V_I. *Il existe une décomposition unique*

$$x = E(x) + \mathcal{E}(x),$$

où

$$E(x) \in Z[I] \quad \text{et} \quad \mathcal{E}(x) \in F_a(I).$$

De plus, si $o \notin I$, on a $a \leq -E(x) < a + 1$ et, si $p \notin I^+ |E(x)|_p \leq 1$.

Le domaine fondamental étant fixé, nous poserons

$$\lambda\alpha^n = u_n + \mathcal{E}(\lambda\alpha^n),$$

avec

$$u_n \in Z[I] \quad \text{et} \quad \mathcal{E}(\lambda\alpha^n) \in F_a(I).$$

On montre alors facilement que :

Deux suites $\{\lambda\alpha^n\}$ *et* $\{\lambda'\alpha'^n\}$ *distinctes ne peuvent pas engendrer la même suite* $\{u^n\}$.

DÉFINITION DE L'ENSEMBLE $\mathcal{S}_1^{p'}(a)$. — *Un élément* α *de* V_1, *tel que* $|\alpha|_p > 1$ *pour* $p \in I$, *appartient à* $\mathcal{S}_1^{p'}(a)$ *si et seulement si il existe un élément inversible* λ *de* $V_{1'}$, *où* $I' = I \cup \{p'\}$, *tel que, dans la décomposition d'Artin précédente, on ait*

$$\lim_{n \to \infty} \mathcal{E}_{p'}(\lambda\alpha^n) = 0$$

pour un certain $p' \in P$.

Nous allons montrer :

THÉORÈME. — *L'ensemble* $\mathcal{S}_1^{p'}(a)$ *est dénombrable.*

Principe de la démonstration. — On majore les quantités

$$\left| u_{n+2} - \frac{u_{n+1}^2}{u_n} \right|_p$$

pour les différentes valeurs de $p \in I^+ u \{p'\}$; on obtient ainsi les majorations;

— pour $p \in I^-$ et $p \neq p'$,

$$\left| u_{n+2} - \frac{u_{n+1}^2}{u_n} \right|_p \leq C_p;$$

— pour $0 \in I$ et $p' \neq 0$,

$$\left| u_{n+2} - \frac{u_{n+1}^2}{u_n} \right| \leq C_0;$$

— pour $p' \in I^-$,

$$\left| u_{n+2} - \frac{u_{n+1}^2}{u_n} \right|_{p'} \leq \varepsilon\, C_{p'}$$

à partir d'un certain rang;

— pour $p' = 0 \in I$,

$$\left| u_{n+2} - \frac{u_{n+1}^2}{u_n} \right| \leq \varepsilon\, C_0,$$

où les C_p sont des constantes.

Si $u_0, \ldots, u_{n+1}$ sont donnés, ces inégalités jointes à celles qui définissent le domaine fondamental et à celles qui expriment que $\mathcal{E}_{p'}(\lambda\alpha^n) \to 0$ si $p' \notin I$ définissent de manière unique u_{n+2}. En effet, si l'on suppose qu'il existe deux quantités u_{n+2} et u'_{n+2} de $Z[I]$ vérifiant ces inégalités, on obtient

$$\prod_{p \in I^+ \cup \{p'\}} |u_{n+2} - u'_{n+2}|_p < 1$$

si ε a été choisi suffisamment petit, on en déduit que l'ensemble des α est dénombrable ainsi que l'ensemble des λ.

Cas d'un nombre fini de points d'accumulation. — Comme dans le cas réel, on ramène tous ces points à être dans une boule centrée à l'origine et de rayon aussi petit qu'on veut. Si $p' = 0$, la méthode est la même que dans le domaine réel (⁴), si $p' \neq 0$ on utilise encore la même méthode en ce qui concerne les points d'accumulation rationnels, pour les autres, soient ω_j, $(j = 1, \ldots, h)$, on sait [*cf.* (³), chap. II] qu'il existe des entiers rationnels x et y_j $(j = 1, \ldots, h)$ tels que, si

$$H = \text{Max}(|x|, |y_j|),$$

on ait

$$|x\omega_j - y_j|_p \leqq H^{-1-\frac{1}{h}} \qquad \text{pour } j = 1, \ldots, h;$$

le reste de la démonstration se déroule comme dans le cas réel.

Éléments algébriques de ces ensembles. — On voit alors facilement que ces éléments sont ceux de l'ensemble $S_1^{p'}$ introduits par Mme F. Bertrandias dans (²).

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(¹) E. ARTIN, *Algebraic numbers and algebraic functions*, Princeton, 1951.

(²) F. BERTRANDIAS, *Ensembles remarquables d'adèles algébriques* (*Thèse*, Paris, 1965).

(³) E. LUTZ, *Sur les approximations diophantiennes linéaires p-adiques*, Hermann, Paris, 1955.

(⁴) C. PISOT, *Ann. Sc. Sup. Pisa*, 2e série, 7, 1938, p. 205-248.

(*Faculté des Sciences, rue du Gaillon, Caen, Calvados*).

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur la répartition modulo un des multiples d'un nombre réel.* Note (*) de M. **André Gillet**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Définition de paramètres d'équirépartition. — Nous nous proposons de préciser la notion d'équirépartition. Comme cas le plus simple, et sur lequel nous avons le plus de résultats, soit a un réel irrationnel, M un arc de $T = R/Z$ de mesure m, et $M(a, N)$ le nombre des na (n entier) sur M pour $0 \leqq n < N$. On s'intéresse à l'ordre de grandeur de

$$S(a, N) = \sup_M |M(a, N) - mN|$$

qui est une sorte d'écart à la répartition parfaite.

Considérons une famille de fonctions $s \to G_s$ (où s parcourt un intervalle de $\overline{R}$) réelles, positives, croissantes, concaves, et telles que $G_s \in O(G_t)$ si $s < t$. Pour toute fonction réelle F dont $+\infty$ soit point d'accumulation du domaine de définition, on a un paramètre $g(F)$, borne inférieure de l'ensemble des s tels que $F \in O(G_s)$. On pose en particulier $g(a) = g(N \to S(a, N))$.

$g(a)$ est en relation avec les approximations rationnelles de a. Soient p_i/q_i les réduites dans le développement de a en fraction continue. Nous avons

$$g(a) \geqq g\left(q_i \to \frac{q_i}{q_{i-1}}\right), \tag{1}$$

$$g(a) \leqq g(q_i q_{i-1} \to q_i), \tag{2}$$

$$g(a) \leqq g\left(q_i \to q_i \frac{\log q_i}{q_{i-1}}\right). \tag{3}$$

La propriété (2) est la plus facile à obtenir. On voit d'abord en comparant $M(a, q_i)$ et $M(p_i/q_i, q_i)$ que $S(a, q_i) < 3$. Remarquant ensuite que $S(a, N + N') \leqq S(a, N) + S(a, N')$, on trouve pour tout i,

$$S(a, N) < \frac{3N}{q_i} + q_i$$

et il n'y a plus qu'à considérer le paramètre de l'enveloppe des fonctions $x \to (3x/q_i) + q_i$.

La propriété (2) contient une démonstration classique de l'équirépartition uniforme des na. La propriété (1) a notamment pour conséquence que l'équirépartition peut être « aussi mauvaise qu'on veut », à savoir que pour tout s non maximal il existe des a avec $g(a) > s$. La « meilleure » équirépartition que cela nous donne est celle des nombres dont les quotients sont bornés; alors $S \in O(\log)$.

Comme application, soit w le paramètre défini par les fonctions $x \to x^s$. On trouve facilement

$$w(a) = 1 - \underline{\lim}\left(\frac{\log q_{i-1}}{\log q_i}\right),$$

ce qui prouve que, selon a, w peut prendre toute valeur de 0 à 1. Pour certains paramètres, on est ainsi complètement ramené aux fractions continues. Pour d'autres, on a seulement des limitations; par exemple le paramètre défini par $x \to (\log x)^s$ peut prendre une infinité de valeurs, mais nous ne savons pas s'il peut prendre toute valeur positive.

Ces questions sont en relation avec une question de Géométrie des Nombres : Soit dans le plan un polygone K d'aire k et K (c, z) le nombre des points à coordonnées entières dans le transformé de K par l'homothétie de centre c et rapport z. On pose

$$g(\mathrm{K}) = g(z \to \sup_c |\mathrm{K}(c, z) - kz^2|).$$

Si a_i sont les pentes des côtés de K, on a $g(\mathrm{K}) \leq \sup g(a_i)$ et il y a égalité si l'un des $g(a_i)$ est strictement supérieur aux autres. Cela montre combien cette question est différente de celle où le rôle de K est tenu par une courbe C de rayon de courbure borné supérieurement et inférieurement, puisqu'on sait que $w(\mathrm{C})$ est compris entre $1/2$ et $2/3$ cependant que $w(\mathrm{K})$ peut, selon K, prendre toute valeur de 0 à 1.

En dehors de la relation avec les approximations rationnelles, nous avons peu de résultats. On a cependant l'invariance de g dans les transformations homographiques à coefficients entiers.

Comme cas analogue à celui des na sur T, on a, à cause de l'existence de bonnes approximations, celui des na (n dans un anneau principal A d'entiers quadratiques imaginaire, a complexe) dans C/A.

Il y a équirépartition, $n < \mathrm{N}$ étant évidemment à remplacer par n pris par exemple de norme inférieure à N^2, et a n'étant pas dans le corps des fractions de A.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(*Faculté des Sciences, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

ALGÈBRE. — *Types spéciaux de réalisations des groupes réticulés.* Note (*) de M. **František Šik**, présentée par M. René Garnier.

Propriétés des réalisations de groupes réticulés, spécialement des réalisations réduites et complètement régulières.

On utilise les notions employées dans ([4]). Soit $G = (G_x : x \in M)$ une réalisation d'un groupe réticulé, $G_x \neq 0$ quel que soit $x \in M$. f étant un élément de G, on définit $Z(f) = \{x \in M : f(x) = 0\}$. L'ensemble $\{Z(f) : f \in G\}$ représente une base des ensembles fermés par rapport à une topologie de M [([1]), ([3])]. On dénote par (M, G) l'espace topologique correspondant. Une réalisation G est *réduite* s'il existe, quels que soient $x, y \in M$, $x \neq y$, un $f \in G$, $f(x) > 0$, $f(y) < 0$.

1. *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

a. (M, G) *est un B-espace* (*c'est-à-dire, tout point est fermé*);

b. (M, G) *est un espace de Hausdorff*;

c. La réalisation G *est celle de Hausdorff* ([2]);

d. La réalisation G *est réduite.*

En considérant deux réalisation $G = (G_x : x \in M)$ et $H = (H_y : y \in N)$ du même groupe réticulé on est conduit aux définitions suivantes : La réalisation H est *semblable* (resp. *équivalente*) à celle de G, s'il existe un isomorphisme α de G sur H et une surjection (resp. bijection) β de N sur M qui vérifient les relations suivantes : $f(\beta y) = 0 \Leftrightarrow (\alpha f)(y) = 0$, quelles que soient $f \in G$ et $y \in N$. Dans le premier cas, β est une application continue, ouverte et fermée; dans le second cas, il s'agit d'un homéomorphisme; dans les deux cas, la relation $\{(f(\beta y), (\alpha f)(y)) : f \in G\}$ est un isomorphisme entre les groupes ordonnés $G_{\beta y}$ et H_y, quel que soit $y \in N$.

On appelle *régulateur*, resp. *réalisateur*, d'un groupe réticulé $\mathfrak{G}$ un système de sous-groupes simples, resp. d'idéaux simples, de $\mathfrak{G}$ (des éléments différents peuvent représenter des ensembles égaux) d'intersection nulle. Tout réalisateur de $\mathfrak{G}$ rend possible la construction d'une réalisation de $\mathfrak{G}$ (appelé canonique). L'ensemble $\{Ux : x \in \mathfrak{U}(\Pi')\}$ est un réalisateur de tout *r*-groupe ([4]) et la réalisation canonique correspondante s'appelle Π'*-réalisation.*

2. *Une réalisation* $H = (H_y : y \in N)$ *d'un r-groupe* $\mathfrak{G}$ *est équivalente à la* Π'*-réalisation de* $\mathfrak{G}$ *si, et seulement si, le système* $\{\psi(y) : y \in N\}$ *est identique à l'ensemble formé de tous les idéaux simples minimaux de* H. (On pose $\psi(y) = \{f \in H : f(y) = 0\}$; plus généralement, pour tout $A \subset N$, on définit $\psi(A) = \cap \{\psi(y) : y \in A\}$).

Soit $\emptyset \neq A \subset M$ et considérons l'ensemble de restrictions sur A, G(A), pour tous les $f \in G$.

3. $G(A)$ *est une réalisation du groupe réticulé* $G/\psi(A)$ *et* $(A, G(A))$ *est un sous-espace de* (M, G).

On dit qu'une réalisation G est *complètement régulière* [2], s'il existe, pour $f \in G$, $x \in M$, $f(x) = 0$, un $g \in G$, $|f| \wedge g = |0|$, $g(x) = 0$.

4. *Soit* $H = (H_y : y \in N)$ *une réalisation d'un groupe réticulé et* $G = (G_x : x \in M)$ *sa* Π'*-réalisation. La réalisation* H *est complètement régulière* (*resp. complètement régulière et réduite*) *s'il existe un ensemble* A *dense dans* (M, G) *tel que* H *soit semblable* (*resp. équivalente*) *à la réalisation* $G(A)$, *et dans ce cas seulement.*

Des caractérisations « inférieures » de la régularité complète de H sont données par les conditions équivalentes que voici :

a. Pour tout $f \in H$, *l'ensemble* $Z(f)$ *est ouvert dans* (N, H).

b. $Z(f') = N \setminus Z(f)$, $f \in H$.

c. Pour tout $y \in N$, $\psi(y)$ *est un idéal simple minimal.*

d. J *étant un idéal simple* (*minimal*) *et* $x \in Z(J)$, *on a* $J = \psi(x)$.

e. $x, y \in N$, $x \neq y$, *entraîne* $\psi(x) \neq \psi(y)$ *et l'ensemble* $\{\psi(y) : y \in N\}$ *coïncide avec l'ensemble formé par tous les idéaux simples minimaux* J *vérifiant* $Z(J) \neq \emptyset$.

f. On a $Z(f'') \cap Z(f') = \emptyset$ *quel que soit* $f \in H$.

En même temps est valable une des propriétés équivalentes suivantes :

1° $f, g \in H$, $f'' = g'' \Rightarrow Z(f) = Z(g)$;

2° $Z(f) = Z(f'')$, $f \in H$;

3° *Quel que soit* $f \in H$, *l'ensemble* $Z(f)$ *est bien fermé dans* (N, H).

On dit qu'un régulateur $\{J_x : x \in M\}$ d'un groupe réticulé $\mathfrak{G}$ *est complètement régulier* s'il existe pour tout $f \in \mathfrak{G}$, $f \in J_x$, un $g \in \mathfrak{G}$ tel que $|f| \wedge |g| = 0$, $g \overline{\in} J_x$.

5. *Soit* $\mathfrak{G}$ *un groupe réticulé. Les conditions suivantes sont équivalentes :*

a. $\{Ux : x \in \mathfrak{U}(\Pi)\}$ *est un régulateur complètement régulier de* $\mathfrak{G}$;

b. $\{Ux : x \in \mathfrak{U}(\Pi)\} = \{Uy : y \in \mathfrak{U}(\Pi')\}$;

c. $\mathfrak{G}$ *contient une unité faible et chaque élément* $x \in \mathfrak{U}(\Pi)$ *vérifie la condition du théorème* 10 [4].

6. *Toute réalisation complètement régulière est semblable à une réalisation complètement régulière réduite.*

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) J. Jakubík, *Čas. pěst. mat.*, 86, 1961, p. 318-330.
(2) P. Ribenboim, *Pacific J. Math.*, 10, 1960, p. 305-309.
(3) F. Šik, *Memorias Fac. Cie. Univ. Habana*, 1, ser. mat., fasc. 2-3, 1964, p. 1-29.
(4) F. Šik, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2791.

(*Faculté des Sciences, Université J. E. Purkyně, Brno, Tchécoslovaquie.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Équivalence essentielle des systèmes projectifs.* Note ([*]) de M. **Jean-Louis Verdier**, présentée par M. Jean Leray.

Cette Note est de nature préparatoire.

Les lettres I et I′ désigneront des ensembles ordonnés filtrants décroissants. Nous désignerons aussi par I et I′ les catégories associées aux ensembles ordonnés I et I′ (les objets sont les éléments des ensembles ordonnés, les flèches sont les éléments des graphes des relations d'ordre). Soit $\varphi : \mathrm{I} \to \mathrm{I}'$ une application croissante. On désignera par φ le foncteur correspondant. L'application φ est dite coinitiale si pour tout élément y de I, il existe un élément x de I′ tel que $\varphi(x) \prec y$.

Soit $\mathfrak{A}$ une catégorie. Un système projectif indexé par I à valeur dans $\mathfrak{A}$ est un foncteur $\mathrm{F} : \mathrm{I} \to \mathfrak{A}$.

Soient $\mathrm{F} : \mathrm{I} \to \mathfrak{A}$ et $\mathrm{F}' : \mathrm{I}' \to \mathfrak{A}$ deux systèmes projectifs. On dit que F domine F′ s'il existe une application coinitiale

$$\varphi : \mathrm{I}' \to \mathrm{I}$$

telle que le diagramme

$$\begin{array}{ccc} & \mathrm{I} & \\ {\scriptstyle\varphi}\nearrow & & \searrow{\scriptstyle \mathrm{F}} \\ \mathrm{I}' & \xrightarrow[\mathrm{F}']{} & \mathfrak{A} \end{array}$$

soit commutatif à isomorphisme près.

En suivant ([1]), nous dirons que deux systèmes projectifs

$$\mathrm{F} : \mathrm{I} \to \mathfrak{A},$$
$$\mathrm{F}' : \mathrm{I}' \to \mathfrak{A},$$

sont *essentiellement équivalents* s'ils sont équivalents pour la relation d'équivalence engendrée par la relation de domination. On utilisera ainsi les locutions : systèmes essentiellement épimorphiques (resp. monomorphiques, resp. constants) pour désigner les systèmes essentiellement équivalents à des systèmes épimorphiques (tous les morphismes de transition sont des épimorphismes) [resp. monomorphiques, resp. constants (l'ensemble I n'a qu'un seul élément)].

Soit $\mathfrak{A}'$ une sous-catégorie de $\mathfrak{A}$. On dira qu'un système projectif est essentiellement de type $\mathfrak{A}'$ s'il est essentiellement équivalent à un système projectif qui se factorise par $\mathfrak{A}'$. Enfin on dira qu'un système projectif est essentiellement dénombrable s'il est essentiellement équivalent à un système projectif indexé par un ensemble dénombrable.

Soit $\mathrm{Pro}(\mathfrak{A})$ la catégorie des pro-objets de $\mathfrak{A}$ ([1]) et $h : \mathfrak{A} \to \mathrm{Pro}(\mathfrak{A})$ le foncteur canonique. Lorsque $\mathfrak{A}$ est abélienne, la catégorie $\mathrm{Pro}(\mathfrak{A})$ l'est aussi.

PROPOSITION 1. — *Deux systèmes projectifs essentiellement équivalents définissent deux pro-objets isomorphes. La réciproque est vraie lorsque* $\mathfrak{A}$ *est abélienne.*

Nous supposerons dorénavent que la catégorie $\mathfrak{A}$ est abélienne et que la catégorie $\mathfrak{A}'$ est une sous-catégorie épaisse de $\mathfrak{A}$ [2].

PROPOSITION 2. — (1) *Un système projectif est essentiellement épimorphique si et seulement s'il vérifie la condition de Mittag-Lefler.*

(2) *Un système projectif est essentiellement monomorphique si et seulement s'il possède la propriété :*

(E M) *Il existe un* $i_0 \in I$ *tel que pour tout* $i_1 \prec i_0$, *il existe un élément* $i_2 \prec i_1$ *tel que le morphisme canonique*

$$\operatorname{Ker}(F(i_2) \to F(i_1)) \to \operatorname{Ker}(F(i_2) \to (F(i_0))$$

soit un isomorphisme.

(3) *Un système projectif est essentiellement constant si et seulement s'il est essentiellement épimorphique et essentiellement monomorphique.*

(4) *Un système projectif est essentiellement de type* $\mathfrak{A}'$ *si et seulement si pour tout élément* $i \in I$, *il existe un élément* $i' \prec i$ *tel que*

$$\operatorname{Im}(F(i') \to F(i))$$

soit un objet de $\mathfrak{A}'$.

Nous renvoyons pour la preuve à [1] où (1) est démontré. Les autres assertions se démontrent de la même manière.

PROPOSITION 3. — (1) *Soit* $u : F \to F'$ *un épimorphisme (resp. monomorphisme) de systèmes projectifs. Si* F (*resp.* F′) *est essentiellement épimorphique (resp. monomorphique),* F′ (*resp.* F) *l'est aussi. Si* F (*resp.* F′) *est essentiellement de type* $\mathfrak{A}'$, F′ (*resp.* F) *l'est aussi.*

(2) *Soit* $0 \to F' \to F \to F'' \to 0$ *une suite exacte de système projectifs. Si* F′ *et* F″ *sont essentiellement épimorphiques (resp. monomorphique, resp. constant, resp. de type* $\mathfrak{A}'$), F *l'est aussi.*

(3) *Soit* $0 \to F_0 \to F_1 \to F_2 \to F_3 \to 0$ *une suite exacte de systèmes projectifs. Si* F_1 *et* F_2 *sont essentiellement constants (resp. de type* $\mathfrak{A}'$), *les systèmes* F_0 *et* F_3 *le sont aussi.*

Ces assertions sont soit bien connues soit faciles à démontrer.

Si deux systèmes projectifs sont essentiellement équivalents et si un des systèmes admet une limite projective, l'autre admet une limite projective isomorphe à la première. En particulier :

PROPOSITION 4. — *Les limites projectives des systèmes essentiellement constants existent. Tous les foncteurs commutent aux limites projectives des systèmes projectifs essentiellement constants.*

On suppose dorénavant que la catégorie abélienne $\mathfrak{A}$ vérifie l'axiome (AB 5) et possède un générateur [2]. On sait alors [3] que $\mathfrak{A}$ vérifie l'axiome (AB 3)* (existence des produits) et par suite que les limites projectives existent dans $\mathfrak{A}$. Désignons par $\varprojlim_{I}^{q}$ le $q^{\text{ième}}$ foncteur dérivé droit du foncteur limite projective [6].

Théorème 5. — *Soit* F *un système projectif à valeur dans* $\mathcal{A}$ *dominant* F′. *Les morphismes canoniques*

$$\varprojlim_{I}{}^{p} F \to \varprojlim_{I'}{}^{p'} F'$$

sont des isomorphismes.

Soient F et F′ deux systèmes projectifs essentiellement équivalents. On déduit du théorème 5 que leurs limites projectives supérieures sont isomorphes. En particulier les systèmes projectifs essentiellement constants sont $\varprojlim$-acycliques.

On en a fait une proposition plus précise :

Proposition 6. — *Soit* $\varprojlim$: Pro ($\mathcal{A}$) $\to \mathcal{A}$ *le foncteur adjoint à gauche du foncteur canonique* $\mathcal{A} \xrightarrow{h}$ Pro ($\mathcal{A}$) ([7]). *Le foncteur* $\varprojlim$ *admet des satellites à droites (notés* $\varprojlim^{q}$*)* ([2]). *Soit* F : I $\to \mathcal{A}$ *un système projectif et* F *le pro-objet correspondant. Il existe un isomorphisme canonique*

$$\varprojlim_{I}{}^{q} F \xrightarrow{\sim} \varprojlim{}^{q} \underline{F}.$$

Supposons maintenant que la catégorie $\mathcal{A}$ soit une catégorie de modules à gauche sur un anneau A. On déduit du théorème 5 et de ([6]) que pour tous les systèmes projectifs essentiellement dénombrables F, les A-modules $\varprojlim^{p} F$ sont nuls pour $p \geq 2$. On a d'ailleurs dans ce cas une caractérisation simple des systèmes projectifs essentiellement constants :

Proposition 7. — *Soit* $\mathcal{A}$ *la catégorie des modules à gauche sur un anneau* A. *Soit* F *un système projectif essentiellement dénombrable à valeur dans* $\mathcal{A}$. *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) *Le système* F *est essentiellement constant.*

(ii) *Le système* F *vérifie la condition de Mittag-Leffler et il existe un i élément de l'ensemble d'indice tel que le morphisme*

$$\varprojlim F \to F(i)$$

soit un monomorphisme.

Preuve. — (i) $\Rightarrow$ (ii) est évident. Pour démontrer que (ii) $\Rightarrow$ (i) on voit immédiatement qu'on peut supposer que F est épimorphique et indexé par les entiers. La démonstration est alors immédiate.

Supposons maintenant que l'anneau A soit noethérien à gauche et désignons par $\mathcal{A}'$ la sous-catégorie des modules de type fini. Un système projectif à valeur dans $\mathcal{A}$ essentiellement de type $\mathcal{A}'$, sera appelé un système essentiellement de type fini.

Proposition 8. — *Supposons que* A *soit commutatif, de dimension p et quotient d'un anneau régulier. Pour tout système projectif* F *de* A*-modules essentiellement de type fini, les* A*-modules* $\varprojlim^{q} F$ *sont nuls pour* $q > p$.

Cette proposition se déduit immédiatement du théorème 5 et des résultats de (5) qu'on peut étendre aux anneaux quotients des anneaux réguliers.

La notion d'équivalence essentielle se définit de même pour les systèmes inductifs et nous emploierons pour les systèmes inductifs la même terminologie.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) O. A. Laudal, *Sur la limite projective et la théorie de la dimension*, Faculté des Sciences de Paris, Séminaire de Topologie et de Géométrie différentielle, C. Ehresmann, 1961.

(2) A. Grothendieck, *Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.

(3) N. Popesco et P. Gabriel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4188.

(4) Séminaire de M. Artin et A. Grothendieck, I. H E. S., 1963-1964, exposé III.

(5) J. E. Roos, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 155.

(6) J. E. Roos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3702.

(7) A. Grothendieck, *Technique de descente et théorème d'existence en Géométrie algébrique II. Le théorème d'existence en théorie formelle des modules* (Séminaire Bourbaki, nº 195, 1959-1960).

(35, *rue Geiler, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Caractérisation des catégories qui sont quotients de catégories de modules par des sous-catégories bilocalisantes.* Note (*) de M. **Jan-Erik Roos**, présentée par M. Jean Leray.

Soient U un univers et C une U-catégorie abélienne [1]. Rappelons qu'on dit que C admet des générateurs s'il existe une famille de générateurs de C, indexée par un ensemble I appartenant à U, que C admet des $\varinjlim$ si les $\varinjlim$ indexées par des $J \in U$ sont représentables [2], etc. On introduit de même les conditions AB 3-AB 6 et leurs duaux AB 3*-AB 6* [3] pour la U-catégorie abélienne C. Explicitions seulement deux de ces conditions :

AB 4*. *C admet des U-produits et chaque U-produit d'épimorphismes est encore un épimorphisme.*

AB 6. *C satisfait à* AB 3 (les U-sommes existent) *et pour chaque* $C \in C$ *et chaque U-famille de U-familles de sous-objets filtrantes croissantes de C,* $\{\{C_{\alpha\beta}\}_{\beta \in I_\alpha}\}_{\alpha \in J}$, *le morphisme canonique*

$$\bigcup_{(\beta(\alpha)) \in \prod_{\alpha \in J} I_\alpha} \bigcap_{\alpha \in J} C_{\alpha\beta(\alpha)} \to \bigcap_{\alpha \in J} \bigcup_{\beta \in I_\alpha} C_{\alpha\beta}$$

est un isomorphisme. [Ici les $\bigcap$ et $\bigcup$ désignent les inf et sup des sous-objets de C et l'on suppose que les $\bigcap$ existent, l'existence des $\bigcup$ étant assurée par AB 3.]

Si $A \in U$ est un anneau unitaire, nous noterons par Mod(A) la catégorie des A-modules unitaires à gauche qui appartiennent à U. Il est clair que Mod(A) admet des générateurs et que les axiomes AB 4* et AB 6 sont vérifiés. Ces propriétés caractérisent Mod(A) à peu de chose près. Plus précisément :

Théorème 1. — *Les conditions suivantes sur une U-catégorie abélienne C sont équivalentes :*

(i) *C admet des générateurs et satisfait aux conditions* AB 4* *et* AB 6;

(ii) *Il existe un anneau unitaire* $A_0 \in U$, *une sous-catégorie localisante* [1] *de la forme* $\mathrm{Mod}(A_1)$ *de* $\mathrm{Mod}(A_0)$, *et une équivalence de catégories* $\mathrm{Mod}(A_0)/\mathrm{Mod}(A_1) \simeq C$. [On peut exprimer ceci sous forme d'une « suite exacte »

$$0 \to \mathrm{Mod}(A_1) \to \mathrm{Mod}(A_0) \to C \to 0];$$

(iii) *C est équivalente à une catégorie de la forme* $\mathrm{Mod}(A, \mathfrak{a})$ *ou* $A \in U$ *est un anneau unitaire,* $\mathfrak{a}$ *un idéal bilatère, idempotent* ($\mathfrak{a}.\mathfrak{a} = \mathfrak{a}$) *de* A, *et ou* $\mathrm{Mod}(A, \mathfrak{a})$ *désigne la sous-catégorie pleine de* Mod(A) *formée des* A-*modules* M, *tels que le morphisme évident* $M \to \mathrm{Hom}_A(\mathfrak{a}, M)$ *soit un isomorphisme*;

(iv) *C admet des générateurs, des* $\varinjlim$ *et des* $\varprojlim$, *et chaque relation de distributivité de* $\varprojlim$ *par rapport au* $\varinjlim$ ([4]) *valable dans toute catégorie de modules, est aussi valable dans C*;

(v) *C est équivalente à une catégorie quotient* Mod(A)/*B, ou B est une sous-catégorie* bilocalisante *de* Mod(A), *i. e. B* et B^0 (la catégorie duale) *sont des sous-catégorie localisante de* Mod(A) *et* Mod$(A)^0$ *respectivement*;

(v)′ *C satisfait à l'axiome* AB 5 *et admet des générateurs. En outre, si* U *est un générateur de C*, A = Hom$_C$(U, U) *son anneau des endomorphismes et*

$$0 \to L \to \text{Mod}(A) \xrightarrow{j^*} C \to 0$$

la représentation correspondante de C comme quotient de Mod(A) *par rapport à une sous-catégorie localisante L* (*cf.* ([5])], *alors* j^* *admet un adjoint à gauche* $j_!$([6]). [On voit alors que $L = \text{Mod}(A/\mathfrak{a})$, où $\mathfrak{a}$ est un idéal bilatère idempotent de A, ce qui précise les conditions (ii) et (iii).]

Ce théorème résultera comme cas particulier d'une étude systématique des (Ab)-*sites* [ceci est l'analogue additif (pour les catégories pré-additives) de la notion de site ([2])] et des *U*-(Ab)-*topos*, i. e. les catégories qui peuvent être obtenues comme catégories de *U*-(Ab)-faisceaux (additifs) sur un (Ab)-site, élément de *U*, convenable. L'analogue « additif » pour les *U*-(Ab)-topos des résultats de ([4]) [qu'on peut même généraliser ici à des $\varprojlim^{(p)}$ et des $\varinjlim_{(q)}$ ([7])] donne le théorème 1 si l'on tient compte du fait que les *U*-(Ab)-topos sont exactement les *U*-catégories abéliennes qui satisfont à AB 5 et qui ont des générateurs. (Ce dernier fait montre d'ailleurs que ces catégories satisfont à AB 3*.)

Cette étude donne aussi, entre autres, les précisions suivantes :

1. La condition AB 6 est automatiquement vérifiée dans la plupart des cas rencontrés « dans la pratique », notamment si *C* est localement nœthérienne ou si *C* est une sous-catégorie fermée ([1]) d'une catégorie Mod(A) (A ∈ *U*). Si X ∈ *U* est un espace topologique, $C = \widetilde{\text{Ouv}(X)}^{\text{Ab}}$ la catégorie des *U*-faisceaux de groupes abéliens sur X, alors *C* satisfait à AB 6 si et seulement si chaque ouvert U de X admet un recouvrement ouvert $\{U_\alpha\}$ tel que pour tout autre recouvrement ouvert $\{V_\gamma\}$ de U, chaque U_α est contenu dans une réunion *finie* des V_γ. Si X est un espace régulier ([8]), ceci est équivalent au fait que X est localement compact [*cf.* aussi ([9])], mais la condition des recouvrements est aussi vérifiée pour les espaces localement quasi-compacts (par exemple les espaces sous-jacents à des préschémas). Par contre, $Y = \prod_{\mathbf{N}} \mathbf{N}$ n'est pas localement compact et ainsi si $\mathbf{N} \in U$ alors $\widetilde{\text{Ouv}(Y)}^{\text{Ab}}$ *ne satisfait pas* à AB 6 (mais bien à AB 5).

2. Il est très rare que la condition AB 4* soit vérifiée pour un *U*-(Ab)-topos. On sait que cette condition est équivalente à l'existence des efface-

ments projectifs [(3), (10)] [*cf.* aussi (4) pour le cas non additif]. Si $X \in U$ est un espace O_{III}(8), alors la condition nécessaire et suffisante pour que $\widetilde{\mathrm{Ouv}(X)}^{Ab}$ satisfasse à AB 4*, c'est que chaque $x \in X$ admet un système fondamental de voisinages de dimension cohomologique $\leqq 0$ (10). Ceci est bien le cas pour $Y = \coprod_{\mathbf{N}} \mathbf{N}$, mais $\widetilde{\mathrm{Ouv}(Y)}^{Ab}$ n'est pas de la forme Mod (A, $\mathfrak{a}$), car AB 6 n'est pas vérifié. Pour les *U*-(Ab)-topos on peut cependant remplacer AB 6 dans (i) du théorème 1 par l'axiome suivant qui est strictement moins fort :

D. *Pour chaque U-famille* $\{\{F_{\alpha\beta}\}_{\beta \in I_\alpha}\}_{\alpha \in J}$ *de U-familles d'objets de C le morphisme canonique*

$$\varinjlim_{(\varphi_\alpha) \in \prod_{\alpha \in J} \Phi(I_\alpha)} \prod_{\alpha \in J} \coprod_{\beta \in \varphi_\alpha} F_{\alpha\beta} \to \prod_{\alpha \in J} \coprod_{\beta \in I_\alpha} F_{\alpha\beta}$$

est un isomorphisme. [$\Phi(I_\alpha)$ désigne l'ensemble ordonné filtrant des sous-ensembles *finis* de I.]

La dimension modulaire et généralisations de théorème 1. — Soit *C* un *U*-(Ab)-topos. Selon (5) on peut trouver une « suite exacte »

$$0 \to L_0 \to \mathrm{Mod}(A_0) \to C \to 0 \qquad (A_0 \in U).$$

Or la sous-catégorie localisante L_0 de $\mathrm{Mod}(A_0)$ est aussi un *U*-(Ab)-topos et ainsi il existe une deuxième « suite exacte »

$$0 \to L_1 \to \mathrm{Mod}(A_1) \to L_0 \to 0 \qquad (A_1 \in U)$$

et ainsi de suite, d'où une « résolution » de *C* par des catégories de modules

$$\ldots \to \mathrm{Mod}(A_k) \to \mathrm{Mod}(A_{k-1}) \to \ldots \to \mathrm{Mod}(A_0) \to C \to 0.$$

Si l'on peut trouver une telle résolution avec $A_k = 0$ pour $k > n$, nous dirons que *C* est de dimension modulaire $\leqq n$ et nous noterons par $\mu(C)$ le plus petit *n* possible. S'il n'existe pas de résolution finie de *C*, nous poserons $\mu(C) = \infty$. Les *C* avec $\mu(C) \leqq 0$ sont exactement les catégories de la forme Mod(A) et l'on peut les caractériser simplement [(11), (12), (13)]. Le théorème 1 caractérise les *C* pour lesquelles $\mu(C) \leqq 1$. La catégorie des préfaisceaux abéliens sur un site [ou *plus généralement* sur un (Ab)-site] a une dimension $\leqq 1$, donc en particulier $\mu\left(\coprod_{i \in I} \mathrm{Mod}(A_i)\right) \leqq 1$. Or on voit facilement que si le dernier μ est $\leqq 0$, alors tous les A_i sauf éventuellement un nombre fini sont nuls et ainsi le cas $\mu(C) = 1$ se produit effectivement. Si $C = \mathrm{Mod}(A)$, alors l'étude du degré d'unicité de A donne lieu à une théorie intéressante [(14), (11), (1)]. Voici un résultat qui appartient à la théorie analogue pour les *C* avec $\mu(C) \leqq 1$.

Corollaire au théorème 1. — *Soit* U *un générateur de* $C = \mathrm{Mod}(A, \mathfrak{a})$. *Alors il existe un idéal bilatère idempotent* $\mathfrak{b} \subset B = \mathrm{Hom}_C(U, U)$ *tel que le foncteur* $M \rightsquigarrow \mathrm{Hom}_C(U, M)$ *induise une équivalence entre* $\mathrm{Mod}(A, \mathfrak{a})$ *et* $\mathrm{Mod}(B, \mathfrak{b})$ [*cf.* aussi (15) si $\mathfrak{a} = A$].

Voici nos caractérisations (très incomplètes) des C avec $\mu(C) \leqq 2$. Il est clair que $\mu(C) \leqq 2$ si et seulement si il existe une suite exacte

$$0 \to L \to \mathrm{Mod}(A) \to C \to 0, \tag{1}$$

où la sous-catégorie localisante L *admet des effacements projectifs* (*cf.* théorème 1 ainsi que 1 et 2). Comme L admet comme générateurs les $A/\mathfrak{a}$, où les $\mathfrak{a}$ sont certains idéaux à gauche de A [1] on trouve sans difficulté le résultat suivant :

THÉORÈME 2. — *Les conditions suivantes sur la catégorie C sont équivalentes :*

(i) *C est un U-*(Ab)*-topos pour lequel* $\mu(C) \leqq 2$;

(ii) *Il existe un anneau* $A \in U$, *une famille* J *topologisante, idempotente* [1] *d'idéaux à gauche de* A *satisfiant à*

(P) Tout $\mathfrak{a} \in J$ contient un $\mathfrak{a}^* \in J$, tel que pour tout $\mathfrak{b} \in J$ il existe un

$$\alpha_{\mathfrak{b}} \in \mathfrak{a}, \qquad \text{avec} \quad \mathfrak{a}^*(1 + \alpha_{\mathfrak{b}}) \subset \mathfrak{b},$$

telle que C soit équivalente à la sous-catégorie pleine de Mod(A) *formée des* M *pour lesquels* $M \to \mathrm{Hom}_A(\mathfrak{a}, M)$ *est un isomorphisme pour tout* $\mathfrak{a} \in J$.

Remarque 1. — La condition (P) entraîne que pour tout $\mathfrak{a} \in J$, l'idéal $\bigcap_{n \geq 1} \mathfrak{a}^n$ appartient aussi à J [prendre dans (P) pour $\mathfrak{b}$ l'idéal $\mathfrak{a}^*\mathfrak{a} \in J$]; donc si par exemple dans (1) A est un anneau nœthérien intègre commutatif, alors $L = \mathrm{Mod}(A)$ ou 0, de sorte que $\mu(C) \leqq 0$.

Remarque 2. — On peut aussi montrer que si $\mu(C) \leqq 2$, alors il existe un générateur U de C qui admet des *pseudo-effacements projectifs* : pour chaque épimorphisme $\coprod C_\alpha \xrightarrow{q} U$ il existe un épimorphisme $C^* \xrightarrow{q^*} U$ tel que si $C' \xrightarrow{q'} U$ est un troisième épimorphisme, alors il existe $C^* \xrightarrow{\theta} C'$ tel que $q'\theta - q^* = q\xi q^*$, où $U \xrightarrow{\xi} \coprod C_\alpha$ est un morphisme qui se factorise à travers la somme d'un nombre *fini* des C_α. Inversement, si C admet un tel générateur et si C satisfait de plus à AB 6 (ou à D), alors $\mu(C) \leqq 2$.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) P. GABRIEL, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 90, 1962, p. 323-448.
(2) *Séminaire* M. ARTIN-A. GROTHENDIECK, I. H. E. S., 1963-1964, exposés I-III de J.-L. VERDIER.
(3) A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.
(4) J.-E. ROOS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 969, 1605 et 1801.
(5) N. POPESCU et P. GABRIEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4188.
(6) j^* admet toujours un adjoint *à droite* j_* donné par $j_*(C) = \mathrm{Hom}_C(U, C)$.
(7) J.-E. ROOS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3702.
(8) N. BOURBAKI, *Topologie générale*, chap. 1-2, Hermann, Paris, 1961.
(9) B. MITCHELL, *Theory of Categories*, Academic Press, New York, 1965.
(10) *Cf.* la référence (5) dans la troisième Note de (4).
(11) *Séminaire* J.-P. SERRE, Collège de France, 1960, exposés de P. GABRIEL.
(12) P. J. FREYD, *Thèse*, Princeton, 1960.
(13) P. J. FREYD, *Abelian Categories*, Harper and Row, New York, 1964.
(14) H. BASS, *The Morita theorems* (Notes multigraphiées), Eugene, Ore., 1962.
(15) C. P. WALKER et E. A. WALKER, *Amer. Math. Soc. Notices*, 12, 1965, p. 238.

(*Institut Mathématique de l'Université de Lund,*
B. P. n° 725, *Lund* 7, *Suède.*)

ESPACES DE BANACH. — *Fonctionnelles linéaires dans les réunions dénombrables d'espaces de Banach reflexifs.* Note (*) de MM. **Ciprian Foias** et **Gheorghe Marinescu**, présentée par M. Jean Leray.

On démontre un théorème d'extension avec des applications aux équations aux dérivées partielles.

1. Soient $E_n (n = 1, 2, \ldots)$ des espaces de Banach reflexifs tels que $E_n \subset E_{n+1}$ et que les applications identiques $I_n : E_n \to E_{n+1}$ soient continues avec $\| I_n \| \leqq 1$. Désignons par E la réunion des espaces E_n. Considérons maintenant un sous-espace linéaire $F \subset E$ et pour chaque n, soit $F_n = E_n \cap F$; donc si $I_n x_n \in F_{n+1}$, $x_n \in E_n$, alors $x_n \in F_n$. Si E_n^* sont les duals des E_n, l'application I_n^*, duale de I_n, applique E_{n+1}^* dans E_n^* et pour chaque $f_{n+1} \in E_{n+1}^*$, $I_n^* f_{n+1}$ est la restriction de la fonctionnelle f_{n+1} à E_n. Désignons par $F_n^\perp$ le sous-espace de E_n^*, orthogonale à F_n.

Proposition 1. — $I_n^* F_{n+1}^\perp$ *est dense dans* $F_n^\perp$.

Démonstration. — Si nous supposons le contraire, il existe $y_n \in (F_n^\perp)^*$, $y_n \neq 0$, tel que $y_n \perp I_n^* F_{n+1}^\perp$. Comme $(F_n^\perp)^* = (E_n^*)^* / (F_n^\perp)^\perp = E_n / F_n$, la fonctionnelle y_n est de la forme

$$y_n(f_n) = \langle x_n, f_n \rangle, \qquad \text{où } f_n \in F_n^\perp,$$

pour un certain $x_n \in E_n$, $x_n \notin F_n$. D'autre part, pour tout $f_{n+1} \in F_{n+1}^\perp$, on a

$$\langle I_n x_n, f_{n+1} \rangle = \langle x_n, I_n^* f_{n+1} \rangle = y_n (I_n^* f_{n+1}) = 0.$$

Donc $I_n x_n \in (F_{n+1}^\perp)^\perp = F_{n+1}$, d'où $x_n \in F_n$ et l'on arrive à une contradiction.

Théorème 1. — *Soit f une fonctionnelle linéaire définie sur* F *et telle que sa restriction f_n à F_n soit continue. Il existe au moins une fonctionnelle linéaire g, définie sur* E, *telle que ses restrictions aux espaces E_n soient continues et telle que g soit égale à f sur* F.

Démonstration. — Par le théorème de Hahn-Banach on peut prolonger les f_n sur les espaces E_n, en conservant la continuité. Nous supposons avoir choisi les prolongements et dans ce qui suit nous désignerons par f_n ces prolongements. Si nous pouvons ajouter à chaque f_n un élément $k_n \in F_n^\perp$, tel que

$$(\star) \qquad I_n^* (f_{n+1} + k_{n+1}) = f_n + k_n,$$

alors la fonctionnelle cherchée g sera donnée par ses restrictions $g_n = f_n + k_n$ (à E_n).

Soit $h_n = f_n - I_n^* f_{n+1}$. Pour chaque n, $h_n \in F_n^\perp$. Alors, en vertu de la proposition 1, on peut construire par récurrence un élément $z_{n+1} \in F_{n+1}^\perp$ tel que $\delta_n = h_n + z_n - I_n^* z_{n+1}$ (où l'on a pris $z_1 = 0$) satisfasse à l'inégalité $\| \delta_n \| < 1/2^n$ (il s'agit de la norme de l'espace E_n^*).

En posant

$$k_n = z_n - \delta_n - I_n^* \delta_{n+1} - I_n^* I_{n+1}^* \delta_{n+2} - \ldots,$$

où les séries sont évidemment convergentes, on vérifie aussitôt les relations (★).

2. Soit Ω un domaine dans l'espace euclidien R^l et soit $\{\Omega_n\}$ $(n = 1, 2, \ldots)$ un recouvrement de Ω par des sous-domaines dont les adhérences sont compactes et incluses dans Ω. Nous désignons par $\mathcal{D}_n$ l'espace des fonctions à valeurs complexes, indéfiniment dérivables et de support, inclus dans Ω. Soit $\mathcal{D}$ la réunion des espaces $\mathcal{D}_n$. Dans $\mathcal{D}$ on peut introduire une suite de normes hilbertiennes par la formule

$$\| \varphi \|_N = \left(\sum_{|\alpha| \leq N} \int_\Omega | D^\alpha \varphi |^2 \, dt \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Soit maintenant f une distribution d'ordre fini. Il existe, évidemment, un entier $N \geq 0$ et des constantes $C_n < \infty$, tels que pour tout $\varphi \in \mathcal{D}_n$ on ait

$$(\star\star) \qquad |\langle \varphi, f \rangle| \leq C_n \| \varphi \|_N.$$

Nous appelons ordre hilbertien de la distribution le plus petit N possible.

Réciproquement, toute fonctionnelle linéaire sur $\mathcal{D}$ et satisfaisant aux relations (★★) est une distribution d'ordre fini.

Théorème 2. — *Soit f une fonctionnelle linéaire sur un sous-espace $\mathcal{F}$ de $\mathcal{D}$ et satisfaisant pour chaque n à la relation* (★★), *ou* $\varphi \in \mathcal{D}_n \cap \mathcal{F}$. *Alors il existe une distribution g d'ordre hilbertien* N, *qui prolonge f.*

Démonstration. — Il suffit de noter avec E_n le complété de $\mathcal{D}_n$ par la norme $\| \varphi \|_n$ et par F_n l'adhérence dans E_n de $\mathcal{F} \cap \mathcal{D}_n$. Si l'on pose $F = \cup F_n$ on se trouve dans les conditions du théorème 1 puisque la fonctionnelle f se prolonge par continuité sur F.

3. Le théorème 2 permet d'obtenir l'existence de la solution élémentaire pour chaque opérateur linéaire aux dérivées partielles et à coefficients constants P(D) comme conséquence immédiate de l'inégalité suivante de Hörmander [1]

$$(1) \qquad \| \varphi \|_0 \leq C_\omega \| P(-D) \varphi \|_0$$

[où $\varphi \in \mathcal{D}(R^l)$, $P(-D)\varphi \in \mathcal{D}(\omega)$, ω est un domaine borné de R et C_ω ne dépend pas de φ[2]].

En effet, de (1) on obtient aussitôt, pour $\varphi \in \mathcal{D}(\omega)$,

$$(2) \qquad \| \varphi \|_N \leq C_\omega \| P(-D) \varphi \|_N.$$

D'autre part, la distribution δ a l'ordre hilbertien $\leq [l/2] + 1$, donc si l'on pose

$$\mathcal{F} = P(-D)\mathcal{D}(R^l) \qquad \text{et} \qquad \langle P(-D)u, f \rangle = \langle u, \delta \rangle,$$

on obtient de (2) les relations (★★) avec des constantes C_n convenables, $N = [l/2] + 1$.

Le théorème 2 donne l'existence d'une distribution E, d'ordre hilbertien $\leq [l/2]+1$, prolongeant f, donc une solution élémentaire de P(D).

Remarque. — Les mêmes considérations permettent de déduire, en utilisant seulement les inégalités (1) et (2), le résultat suivant de B. Malgrange (³) : si Ω est P-convexe (⁴), alors $P(D)\mathcal{D}'_F(\Omega) = \mathcal{D}'_F(\Omega)$, où $\mathcal{D}'_F(\Omega)$ est l'espace des distributions sur Ω, d'ordre fini.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(¹) L. Hörmander, *Acta Math.*, 94, 1955, p. 161-248 (*cf.* § 2.2, th. 2.1).

(²) En fait, Hörmander suppose $\varphi \in \mathcal{D}(\omega)$, mais sa démonstration est valable aussi dans nos conditions; *voir* encore une fois (¹), § 2.2, th. 2.1.

(³) B. Malgrange, *Ann. Inst. Fourier*, 6, 1955-1956, p. 271-355.

(⁴) L. Hörmander, *Linear partial differential operators*, Berlin, 1963 (*cf.* p. 80).

(*Institut de Mathématiques, M. Eminescu*, 47, *Bucarest*, 3, *Roumanie*.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains endomorphismes de* $L^{\infty}_{C}(Z, \mu)$.
Note (*) de M. **Cassius Ionescu Tulcea** [1], présentée par M. Paul Montel.

1. Soient $\mathfrak{Z}' = (Z', \mu')$ et $\mathfrak{Z}'' = (Z'', \mu'')$ deux objets, où Z' et Z'' sont deux espaces compacts, $\mu' \neq 0$ une mesure positive sur Z' et $\mu'' \neq 0$ une mesure positive sur Z''.

Désignons par $\mathcal{R}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ l'ensemble des représentations involutives $\mathbf{u}$ de $L^{\infty}_{C}(Z', \mu')$ dans $L^{\infty}_{C}(Z'', \mu'')$ telles que : (i) $\mathbf{u}(\tilde{1}) = \tilde{1}$; (ii) pour toute partie B d'éléments $\geqq 0$ de $L^{\infty}_{C}(Z', \mu')$, majorée et filtrante, on a $\sup \mathbf{u}(B) = \mathbf{u}(\sup B)$. Soient $\mathbf{u}_1 \in \mathcal{R}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ et $\mathbf{u}_2 \in \mathcal{R}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$; on a $\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2$ si et seulement si $\mathbf{u}_1(\tilde{f}) = \mathbf{u}_2(\tilde{f})$ pour toute fonction $f \in C(Z')$. Pour toute $\mathbf{u} \in \mathcal{R}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ soit $m_{\mathbf{u}}$ la mesure positive sur Z' définie par

$$\int_{Z'} f\, dm_{\mathbf{u}} = \int_{Z''} \mathbf{u}(\tilde{f})\, d\mu'' \tag{1}$$

pour $f \in C(Z')$. La mesure $m_{\mathbf{u}}$ est la base μ' et l'équation (1) reste vraie pour toute fonction $f \in \mathcal{L}^{\infty}_{C}(Z', \mu')$.

Désignons par $\mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ l'ensemble des applications u de Z'' dans Z' telles que : (j) $f \circ u$ est μ''-mesurable si $f \in C(Z')$; (jj) $u^{-1}(K)$ est μ''-négligeable si $K \subset Z'$ est μ'-négligeable. Pour toute $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ désignons par β_u l'application (évidemment bien définie) $\tilde{f} \to \widetilde{f \circ u}$ de $L^{\infty}_{C}(Z', \mu')$ dans $L^{\infty}_{C}(Z'', \mu'')$. Notons $\mathcal{U}^*(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ l'ensemble des applications mesurables $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$.

Théorème 1. — *L'application* $\beta : u \to \beta_u$ *est une surjection de* $\mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ *sur* $\mathcal{R}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$.

La démonstration du fait que $\beta_u \in \mathcal{R}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ est directe; elle ne sera pas détaillée ici. Démontrons maintenant que pour toute $\mathbf{u} \in \mathcal{R}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ il existe $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ telle que $\mathbf{u} = \beta_u$; la démonstration de cette assertion repose sur l'existence d'un relèvement de $\mathcal{L}^{\infty}_{C}(Z'', \mu'')$ [2] et sur un résultat concernant les familles appropriées [3].

Soit ρ un relèvement de $\mathcal{L}^{\infty}_{C}(Z'', \mu'')$; posons $\rho(\tilde{f}) = \rho(f)$ pour $\tilde{f} \in L^{\infty}_{C}(Z'', \mu'')$. Soit maintenant $z'' \in Z''$; l'application $\tilde{f} \to \rho(\mathbf{u}(\tilde{f}))(z'')$ est un caractère de $L^{\infty}_{C}(Z', \mu')$. Il existe donc un et un seul $z' \in Z'$ tel que $\rho(\mathbf{u}(\tilde{f}))(z'') = f(z')$ pour toute $f \in C(Z')$. Posons $u(z'') = z'$. Alors u est une application bien définie de Z'' dans Z'; de plus

$$f \circ u = \rho(\mathbf{u}(\tilde{f})) \quad \text{pour toute } f \in C(Z'). \tag{2}$$

On déduit de (1) et (2) que

$$\int_{Z'} f\, dm_{\mathbf{u}} = \int_{Z''} f \circ u\, d\mu'' \quad \text{pour toute } f \in C(Z').$$

Soit maintenant $K \subset Z'$ une partie μ'-négligeable. La mesure $m_{\mathbf{u}}$ étant de base μ', on déduit que K est $m_{\mathbf{u}}$-négligeable. Par suite [remarquer que d'après (2) $(\varepsilon_{u(z'')})_{z'' \in z''}$ est une famille appropriée par rapport à (μ'', ρ)] que $u^{-1}(K)$ est μ''-négligeable. Donc $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$. En vertu de (2), on a $\beta_u(\tilde{f}) = \tilde{f} \circ u$ si $f \in C(Z')$. On conclut $\beta_u = \mathbf{u}$.

Remarques. — 1° L'application $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ construite dans la démonstration du théorème 1 est uniquement définie par les équations (2). 2° Soient $u_1 \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ et $u_2 \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$. La relation $\beta_{u_1} = \beta_{u_2}$ n'implique pas nécessairement « $u_1 = u_2$ presque partout (par rapport à μ'') » . 3° Soient $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ et $\mathbf{u} = \beta_u$. Les conditions suivantes sont équivalentes : (h) $\mathbf{u}$ est injective; (hh) une partie μ'-mesurable $K \subset Z'$ est μ'-négligeable si et seulement si $u^{-1}(K)$ est μ''-négligeable; (hhh) les mesures $m_{\mathbf{u}}$ et μ' sont équivalentes. 4° Si $\mathbf{u}$ est injective, on a $\mu'_*(Z' - u(Z'')) = 0$ (la réciproque n'est pas nécessairement vraie). 5° Les objets $\mathfrak{Z}' = (Z', \mu')$ forment une catégorie $\mathcal{C}'$ $[\mathcal{C}'']$ si l'on définit $\mathrm{Hom}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'') = \mathcal{U}(\mathfrak{Z}'', \mathfrak{Z}')$ $[\mathrm{Hom}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'') = \mathcal{R}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')]$ pour tout couple $\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}''$. Si l'on pose $\mathcal{F}(\mathfrak{Z}') = \mathfrak{Z}'$ pour $\mathfrak{Z}'$ dans $\mathcal{C}'$ et $\mathcal{F}(\mathbf{u}) = \beta_u$ pour u dans $\mathrm{Hom}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$, alors $\mathcal{F}$ est un foncteur contravariant de $\mathcal{C}'$ sur $\mathcal{C}''$.

Théorème 2. — *Soit* $\mathbf{u}$ *un isomorphisme de* $L^\infty_C(Z', \mu')$ *sur* $L^\infty_C(Z'', \mu'')$ *et soient* $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ *et* $v \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}'', \mathfrak{Z}')$ *telles que* $\mathbf{u} = \beta_u$ *et* $\mathbf{u}^{-1} = \beta_v$. *Ils existent deux relèvements* ρ' *et* ρ'' *de* $\mathcal{L}^\infty_C(Z', \mu')$ *et* $\mathcal{L}^\infty_C(Z'', \mu'')$ *respectivement, satisfaisant les équations* : [(2.1) $\rho'(f) = \rho''(f \circ u) \circ v$ *pour toute* $f \in \mathcal{L}^\infty_C(Z', \mu')$;

(2.2) $\rho''(g) = \rho'(g \circ v) \circ u$ *pour toute* $g \in \mathcal{L}^\infty_C(Z'', \mu'')$;

(2.3) $\rho'(f) = \rho'(f) \circ u \circ v$ *pour toute* $f \in \mathcal{L}^\infty_C(Z', \mu')$;

(2.4) $\rho''(g) = \rho''(g) \circ v \circ u$ *pour toute* $g \in \mathcal{L}^\infty_C(Z'', \mu'')$.

2. Supposons maintenant que $\mathrm{Supp}\,\mu' = Z'$ et que $\mathfrak{Z}'' = (Z'', \mu'')$ est l'espace hyperstonien associé à $\mathfrak{Z}' = (Z', \mu')$; soit $\mathbf{u}$ l'isomorphisme canonique de $L^\infty_C(Z', \mu')$ sur $L^\infty_C(Z'', \mu'')$. Toute classe $\tilde{f} \in L^\infty_C(Z'', \mu'')$ contient une et une seule fonction continue f^*. Notons ρ'' le relèvement sur $\mathcal{L}^\infty_C(Z'', \mu'')$ défini par les équations : $\rho''(f) = f^*$ pour toute $f \in \mathcal{L}^\infty_C(Z'', \mu'')$. D'après le théorème 1, il existe une et une seule application $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ telle que $\beta_u = \mathbf{u}$ et $f \circ u = \rho''(\mathbf{u}(\tilde{f}))$ pour toute $f \in C(Z')$; on déduit que u est une surjection continue de Z'' sur Z.

Théorème 3. — *Les conditions suivantes sont équivalentes* :

(3.1) *Il existe un relèvement fort* (4) *de* $\mathcal{L}^\infty_C(Z', \mu')$;

(3.2) *Il existe une injection* $v \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}'', \mathfrak{Z}')$ *satisfaisant* (hh) (*de la remarque* 3°, § 1) *telle que* $u(v(z')) = z'$ *pour tout* $z' \in Z'$.

L'application v identifie Z' avec un « sélecteur de (u, Z'') ». On a aussi $\beta_v = u^{-1}$.

3. Soit $\mathbf{u}$ un isomorphisme de $L^\infty_C(Z', \mu')$ sur $L^\infty_C(Z'', \mu'')$. D'après le théorème 1, il existe $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ telle que $\mathbf{u} = \beta_u$. En général, on ne peut pas choisir $u \in \mathcal{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ telle qu'elle soit « presque injective » (5).

On obtient un contre-exemple si l'on remarque (avec les notations de A, p. 468) que $\tilde{f} \to f | B$ est un isomorphisme de $L_c^{\infty}(Z, \mu)$ sur $L_c^{\infty}(B, \alpha)$.

4. Soient $u \in \mathfrak{U}^*(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ et $v \in \mathfrak{U}^*(\mathfrak{Z}'', \mathfrak{Z}')$. Si $\beta_u \circ \beta_v = 1$ et $\beta_v \circ \beta_u = 1$ on déduit, presque partout, $u(v(z')) = z'$ et $v(u(z'')) = z''$. De plus, on peut montrer qu'il existe un ensemble μ'-négligeable $N' \subset Z'$ et un ensemble μ''-négligeable $N'' \subset Z''$, tels qu'on ait les propriétés suivantes : $u(Z'' - N'') = Z' - N'$, $v(Z' - N') = Z'' - N''$, $u(v(z')) = z'$ pour $z' \in Z' - N'$ et $v(u(z'')) = z''$ pour $z'' \in Z'' - N''$. Sous certaines hypothèses, on a $\mathfrak{U}(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'') = \mathfrak{U}^*(\mathfrak{Z}', \mathfrak{Z}'')$ [et $\mathfrak{U}(\mathfrak{Z}'', \mathfrak{Z}') = \mathfrak{U}^*(\mathfrak{Z}'', \mathfrak{Z}')$]. Le théorème 1, combiné avec ces remarques donne alors (dans le cadre des mesures de Radon) certains résultats classiques ([6]).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) Travail subventionné par le contrat DA-31-124-AROD-288, U. S. Army Research Office (Durham).

([2]) A. Ionescu Tulcea et C. Ionescu Tulcea, *J. Math. Anal. Appl.*, 3, 1961, p. 537-546.

([3]) A. Ionescu Tulcea et C. Ionescu Tulcea, *Ann. Inst. Fourier*, 14, 1964, p. 445-472 (§ 5 et Appendix A.I). Nous désignerons ce Mémoire par la lettre A.

([4]) A, p. 446.

([5]) Nous disons que u est « presque injective » s'il existe un ensemble μ''-négligeable $N'' \subset Z''$ tel que $u | (Z'' - N'')$ soit injective.

([6]) J. Dixmier, *Les algèbres d'opérateurs*, Paris, 1957, p. 335-338; J. von Neumann, *Ann. Math.*, 33, 1932, p. 574-586; R. Pañzone et C. Segovia, *Revista de la Unión Matemática Argentina*, 22, 1964, p. 83-102. *Voir* aussi J. Dieudonné, *J. Ind. Math. Soc.*, 84-85, 1951 et D. Maharam, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 9, 1958, p. 702-707 (le principal résultat de ce dernier article n'est pas un cas particulier du théorème 1).

(*Department of Mathematics University of Illinois Urbana, Illinois, U. S. A.*)

ANALYSE HARMONIQUE. — *Un critère d'analyticité pour les algèbres de restriction.* Note (*) de MM. **Yitzhak Katznelson** et **Paul Malliavin**, présentée par M. Jean Leray.

Soit G un groupe abélien compact, Γ le groupe dual de G, A(G) l'algèbre des fonctions dont la série de Fourier est absolument convergente. A toute partie fermée H de G on associe l'algèbre A(H) des restrictions de A(G) à H; on note par $A^*(H)$ l'espace de Banach dual de A(H). Si seules les fonctions analytiques opèrent sur A(H), alors H sera appelé un *ensemble d'analyticité*. On se propose de donner dans cette Note un critère d'analyticité en termes d'une hypothèse arithmétique sur H.

Comparaison de deux normes. Diamètre arithmétique. — Soit F un espace vectoriel sur **R** de dimension finie, F^* son dual. Supposons données sur F deux normes $\| \ \|_1$ et $\| \ \|_2$, telles que $\| \ \|_2 < \| \ \|_1$. Notons par $\| \ \|_1^*$ la norme duale sur F^*. Nous dirons qu'une partie B de F est un *ensemble de majoration* de $\| \ \|_1^*$ relativement à $\| \ \|_2$ si $\| z \|_2 \leq 1$ pour tout $z \in B$ et si de plus

$$\| z^* \|_1 \leq 2 \sup_{z \in B} |\langle z, z^* \rangle| \qquad \text{quel que soit } z^* \in F^*.$$

Nous appellerons *encombrement* de $\| \ \|_1$ relativement à $\| \ \|_2$ le plus petit cardinal d'un tel ensemble B. Si E est une partie finie de G, nous appellerons *diamètre arithmétique de* E soit $d(E)$, l'encombrement de $\| \ \|_{A(E)}$ relativement à $\| \ \|_{C(E)}$ [où C(E) note l'espace des fonctions réelles définies sur E muni de la norme uniforme].

Exemple. — Nous appellerons *segment* un ensemble fini de la forme $\{g_0 + k g_1\}$ où g_0 et g_1 sont deux éléments de G fixés et où l'entier k vérifie $0 \leq k \leq k_1$. Notant par $|E|$ le cardinal de E, on a que, si E est contenu dans un segment E', alors $d(E) \leq |E'|$.

Théorème. — *Soit* H *une partie fermée d'un groupe abélien compact. Supposons qu'il existe un nombre* η *fixé et une suite de parties finies* E_j *de* H *telles que*

$$(1) \qquad d(E_j) < |E_j|^{\eta}, \qquad \text{avec } |E_j| \to \infty.$$

Alors H *est un ensemble d'analyticité.*

Démonstration. — Étant donné une algèbre de Banach autoadjointe X, on définit la fonction

$$N_X(R) = \sup \| e^{ix} \|_X, \qquad x \text{ réel}, \qquad \| x \|_X \leq R.$$

On sait que ([1]) H est un ensemble d'analyticité si et seulement si

$$(2) \qquad \limsup R^{-1} \log (N_{A(H)}(R)) > 0.$$

Nous évaluerons la fonction $N_{A(H)}$ utilisant une technique probabiliste. Posons $|E_j| = p_j$, et pour alléger les notations décidons d'omettre l'indice j en ne le faisant rapparaître qu'à la fin de la démonstration. Soit ν la mesure définie par

$$\nu = p^{-\frac{1}{2}} \sum_{g \in E} \delta(g) \qquad [\text{où } \delta(g) \text{ dénote la masse de Dirac en } g].$$

Notons par G_E le groupe engendré par E dans G; G_E sera muni de la topologie *discrète*; notons par Φ le groupe dual de G_E. Soit q un entier qui sera fixé ultérieurement et donnons-nous un système de variables aléatoires indépendantes $\{X_1, \ldots, X_{2q}, \varphi_1, \ldots, \varphi_q\}$, les X_i étant des variables numériques normales, les φ_i étant à valeurs dans Φ et uniformément réparties sur Φ. Considérons la fonction aléatoire définie sur E par

$$a_{X,\varphi}(g) = \sum_{s=1}^{q} X_{2s-1} \operatorname{Re} \langle g, \varphi_s \rangle + X_{2s} \operatorname{Im} \langle g, \varphi_s \rangle, \qquad \text{où } g \in E.$$

Notons par Ω_1, Ω_2 les deux évènements suivants :

$$\Omega_1 = \left\{ (X, \varphi) \,\middle|\, \sum_{s=1}^{2q} |X_s| < 2q \right\}, \qquad \Omega_2 = \{ (X, \varphi) \,|\, \| e^{i a_{X,\varphi}} \nu \|_{A^*(G)} < p^{1} \}.$$

Le point essentiel de la démonstration sera de montrer que

$$(3) \qquad P(\Omega_2) > \frac{1}{2}.$$

Comme on a évidemment $P(\Omega_1) > 1/2$, on pourra alors trouver (X^0, φ^0) tel que $a_0 = a_{X^0,\varphi^0}$ satisfasse Ω_1 et Ω_2. D'autre part l'application qui restreint à G_E un caractère $\gamma \in \Gamma$ envoie Γ sur une partie dense de Φ; par suite on peut approcher $\varphi^0 = (\varphi_1^0, \ldots, \varphi_q^0)$ par $(\gamma_1^0, \ldots, \gamma_q^0)$, $\gamma_i^0 \in \Gamma$ de telle sorte que $\tilde{a}_0 = a_{X^0,\gamma^0}$ satisfasse Ω_1 et Ω_2. On aura ainsi

$$\| e^{i\tilde{a}_0} \nu \|_{A^*(H)} < p^{\frac{1}{4}}, \qquad \text{avec} \quad \| \tilde{a}_0 \|_{A(G)} < 2q.$$

Comme

$$p^{\frac{1}{2}} = \| \nu \|_{A^*(H)} \leq \| \nu e^{i\tilde{a}_0} \|_{A^*(H)} \| e^{-i\tilde{a}_0} \|_{A(H)}$$

on en déduira que

$$(4) \qquad N_H(2q) > p^{\frac{1}{4}}.$$

Pour montrer (3), considérons un ensemble de majoration de $\| \ \|_{A^*(E)}$ par $\| \ \|_{C(E)}$, soit $\rho_1, \ldots, \rho_d$.

Posons $\mathfrak{M}_s = \langle \rho_s, \nu e^{ia} \rangle$, alors on a

$$\| \nu e^{ia} \|_{A^*(E)} \leq 2 \sup_{1 \leq s \leq d} | \mathfrak{M}_s |$$

$$\mathfrak{M}_s^r = \sum_{k \in K_r} b_k \exp\left(i \sum_{g \in E} k(g)\, a(g) \right) \prod_{g \in E} (\rho_s(g))^{k(g)},$$

où K_r note toutes les fonctions à valeurs entières positives définies sur E telles que $\sum k(g) = r$ et où $b_k = p^{-\frac{r}{2}} r! \left[\prod_{g \in E} (k(g))! \right]^{-1}$. A toute fonction l à valeurs entières définie sur G associons le coefficient

$$C_l = \sum b_k b_{k'}, \qquad \text{où } k - k' = l, \qquad k, k' \in K_r;$$

ces coefficients C_l vérifient

$$\sum_l C_l = p^r, \qquad \sup_l C_l < \left(\operatorname{Sup}_k b_k \right) \left(\sum_k b_k \right) \leq r!.$$

Posons

$$A_l = \exp\left(i \sum_{g \in E} l(g)\, a_{X, \varphi}(g) \right),$$

alors on a

$$| \mathfrak{M}_s |^{2r} = \sum_l C_l \xi_l A_l$$

où les ξ_l ne dépendent que de ρ_s, et $|\xi_l| \leq 1$.

Prenant l'espérance mathématique $E_{X, \varphi}$ des deux membres on en déduit que

$$E_{X, \varphi}(| \mathfrak{M}_s |^{2r}) \leq r! + p^r \sup_{l \neq 0} | E_{X, \varphi}(A_l) |. \tag{5}$$

Enfin en intégrant d'abord sur X on obtient

$$E_{X, \varphi}(A_l) = E_\varphi(E_X(A_l)) = E_\varphi\left(\exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{q} | Q_l(\varphi_j) |^2 \right) \right),$$

où l'on a posé $Q_l(\varphi_1) = \sum_{g \in E} l(g) \langle g, \varphi_1 \rangle$. Utilisons l'indépendance des φ on a

$$E_{X, \varphi}(A_l) = \left[E_{\varphi_1}\left(\exp\left(-\frac{1}{2} | Q_l(\varphi_1) |^2 \right) \right) \right]^q.$$

Posons $\rho = \text{mes}\{\varphi_1 \,|\, |Q_l(\varphi_1)| > 2^{-\frac{1}{2}}\}$, on a alors

$$\|Q_l\|_2^2 \leq \frac{1}{2} + \rho\|Q_l\|_\infty^2 \leq \frac{1}{2} + \rho\left(\sum|l(g)|\right)^2 \leq \frac{1}{2} + \rho r \|Q_l\|_2^2,$$

d'où $\rho \geq 1/2r$ et par suite

$$|E_{X,\varphi}(A_l)| < \exp\left(-\frac{q}{12r}\right).$$

Utilisant (5) on obtient que (3) sera satisfait si

$$d(E) p^{-\frac{r}{2}}\left(r! + p^r \exp\left(-\frac{q}{12r}\right)\right) < \frac{1}{2},$$

inégalité qui sera vérifiée si $r = 2([\eta]+1)$, $q = [12 r^2 \log p]$. Écrivant alors (4), en faisant réapparaître la dépendance de p par rapport à j on obtient (2) sous la forme

$$N_H(24 r^2 \log p_j) \geq p_j^{\frac{1}{4}}.$$

Remarque. — La même technique permet d'associer à toute fonction ψ telle que $\psi(r) = o(r)$ une fonction $\chi(r) \to +\infty$ telle que, l'hypothèse (1) étant remplacé par $\log d(E_j) < \psi(|E_j|)$, alors on ait la conclusion

$$\limsup \frac{\log N_H(R)}{\chi(R)} > 0.$$

Par exemple si $\psi(r) = r^\lambda$ où $\lambda < 1$ on peut prendre $\chi(r) = (\log r)^{1-\lambda/10\lambda}$. Un tel estimé n'est certainement pas le meilleur possible si $\lambda > 1/11$ En effet on a

Soit B *une algèbre de Banach, commutative, semi-simple, autoadjointe, régulière. Supposons que* $N_B(R)$ *ne soit pas borné, alors on a*

$$\limsup R^{-1} N_B(R) \geq \frac{2}{\pi}. \tag{6}$$

En effet on sait ([2]) qu'il existe des algèbres quotients de B dans lesquelles on peut trouver des idempotents de norme arbitrairement grande. Soit u un tel idempotent et $a \in B$ dans la classe d'équivalence de u. Alors on a $e^{i\pi u} = 1 - 2u$. Par suite $\|e^{i\pi a}\|_B \geq 2\|u\| - 1$, d'où (6).

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) J. P. Kahane et Y. Katznelson, *Israël J. of Mathematics*, 1, 1963, p. 110-131.

([2]) Y. Katznelson, *Bull. Amer. Math. Soc.*, vol. 66, 1960, p. 313-315.

(*Department of Mathematics, Stanford University, Stanford, Californie, U. S. A.*
et *Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Une caractérisation des fonctions analytiques.* Note (*) de M. **Karl Menger**, présentée par M. Georges Bouligand.

En 1902 Hilbert [1] introduit des variétés à deux dimensions au moyen de voisinages dont chacun est en correspondance biunivoque et continue avec un domaine de Jordan contenu dans un plan. Il admettait encore l'hypothèse que toute correspondance biunivoque entre les images planes de deux voisinages, due à des points communs de ces derniers, soit continue. Dans son éloge de Hilbert, H. Weyl [2] soulignait en 1944 qu'en définissant des variétés différentiables on était encore obligé de suivre ce chemin indirect (« round-about way ») de Hilbert. Dès lors, malgré la critique subtile de Weyl, cette méthode a pénétré la littérature géométrique et analytique.

Dans ce qui suit nous introduisons d'une façon directe et intrinsèque (c'est-à-dire sans supposer des correspondances entre les voisinages et des domaines euclidiens et, *a fortiori*, sans hypothèse concernant des paramétrisations chevauchantes) une classe de variétés contenues dans un espace cartésien. Nous définirons même des objets plus généraux et importants en géométrie différentielle, qui comprennent en particulier les graphiques des fonctions analytiques. Ces dernières se prêtent donc à une caractérisation directe et intrinsèque parmi les sous-ensembles de l'espace euclidien à quatre dimensions.

Soient donnés deux espaces métriques A et B au sens de M. Fréchet. Nous dirons qu'un sous-ensemble E du produit cartésien $A \times B$ est B/A-*borné au point* $p_0 = (a_0, b_0)$ si E satisfait à la condition suivante de Lipschitz : il existe un voisinage V_0 de p_0 et un nombre $r_0 > 0$ tel qu'on ait $B(b', b'')/A(a', a'') < r_0$ pour tout couple de points $p' = (a', b')$ et $p'' = (a'', b'')$ de E en V_0, où $A(a', a'')$ et $B(b', b'')$ sont les distances dans les espaces A et B. Un ensemble E sera appelé B/A-*borné* s'il est B/A-borné en tout point de E et contient deux points p' et p'' tels que $a' \neq a''$.

Supposons maintenant que A soit l'espace cartésien à n dimensions et que B soit séparable et localement compact. Par *morceau au-dessus de* A nous entendrons un sous-ensemble M de $A \times B$ jouissant des quatre propriétés suivantes : 1. M est B/A-borné; 2. M est connexe au sens de Lennes et Hausdorff; 3. M est de dimension $> n - 1$ au sens de la théorie de dimension; 4. M est *uniforme* au sens suivant : deux points quelconques de M sont contenus dans deux voisinages disjoints et homéomorphes. On remarquera que la condition d'uniformité est très faible [3]. D'ailleurs, en définissant des morceaux on ne suppose ni qu'ils soient localement connexes, ni qu'ils contiennent des arcs, ni même qu'ils soient localement compacts. Néanmoins, en vertu de résultats de la théorie de dimension,

on démontre le théorème suivant : *Tout morceau au-dessus de* A *est une variété à n dimensions.*

Nous appellerons M un *morceau entre* A *et* B si la condition 1 est remplacée par la suivante : 1*. M est B/A- et A/B-borné. *Si* (a_0, b_0) *est un point quelconque d'un morceau entre* A *et* B, M *détermine une homéomorphie entre un voisinage de* a_0 *et un voisinage de* b_0. Si A et B sont des plans euclidiens, un morceau entre A et B est appelé *lisse* si, pour tout point (a_0, b_0) de M et pour toute suite de points (a_n, b_n) de M $(a_n \neq a_0)$ qui converge vers (a_0, b_0), les quotients $B(b_n, b_0)/A(a_n, a_0)$ ont une limite. D'un théorème fondamental de H. Bohr (4) on déduit : *Si* M *est lisse et si* A *et* B *sont des plans d'Argand, l'homéomorphie sus-dite détermine une fonction analytique ou la conjugée d'une telle fonction.* La fonction est analytique si M est *diagonal*, c'est-à-dire s'il contient deux arcs ayant le même point initial et des projections en A et B formant des angles du même sens.

On obtient des généralisations importantes en considérant les ensembles E *connexes par morceaux*, c'est-à-dire tels que tout couple de points de E soit situé dans un morceau entre A et B contenu en E. La portée de cette notion apparaît au cas où A et B sont deux plans euclidiens. D'après Weierstrass, une fonction analytique complète est un ensemble F qui consiste en une série de puissances d'un rayon de convergence positif et en tous ses prolongements analytiques. Par le *graphique* de F nous entendons l'ensemble E_F de tous les points (z_0, w_0) du produit de deux plans d'Argand Z×W tels que F contienne au moins une série de la forme

$$w_0 + a_1(z - z_0) + \ldots + a_n(z - z_0)^n + \ldots.$$

Pour qu'un sous-ensemble E *de* Z×W *soit le graphique d'une fonction analytique complète il est nécessaire et suffisant que* E *satisfasse aux conditions suivantes :* 1. E *est connexe par morceaux lisses et diagonaux*; 2. E *est l'union d'une famille dénombrable de morceaux au-dessus de* A; 3. E *est maximal par rapport à ces propriétés*, c'est-à-dire E n'est pas contenu dans un sous-ensemble de Z×W plus tendu et jouissant des propriétés 1 et 2. Ces dernières (sans la condition de maximalité) donnent une définition satisfaisante des fonctions analytiques, complètes ou incomplètes (5).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) *Göttinger Nachrichten*, 1902.

(2) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 50, 1944, p. 638 sq.

(3) Elle est satisfaite, par exemple, par la courbe triangulaire de M. Sierpinski (*Comptes rendus*, 173, 1915, p. 302) qui contient des points dont l'ordre de ramification est 3 ou 4 et trois sommets d'ordre 2.

(4) *Mathem. Z.*, 1, 1918, p. 403-420.

(5) Une caractérisation semblable, mais basée sur une notion plus restreinte de morceau, se trouve dans un Mémoire de l'auteur qui est sous presse au *Mathematische Annalen.*

(*Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois,* 60616, *U. S. A.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Solution du problème de Neumann ou du problème mixte par des sommes de polynomes harmoniques dans le plan.* Note (*) de Mme **Geneviève Gillot**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié la représentation des solutions du problème de Dirichlet dans le plan par des sommes de polynomes harmoniques. La méthode qui est la plus simple de celles auxquelles on peut songer s'applique aussi, avec la même facilité, au problème de Neumann et au problème mixte. Nous allons voir ce qu'on peut en attendre pratiquement.

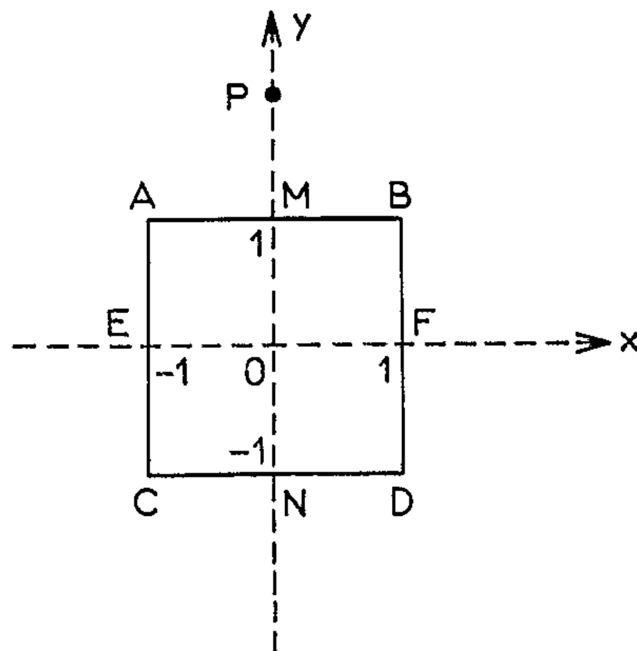


Fig. 1.

1. *Problème de Neumann.* — Considérons le domaine carré ABCD de la figure 1 et donnons-nous sur les limites les dérivées normales de la fonction

$$\psi = \frac{2 - y}{x^2 + (2 - y)^2} \tag{1}$$

qui est harmonique dans le domaine et qui ne présente une singularité qu'au point P. On doit donc retrouver à l'intérieur du domaine les valeurs de cette fonction, en particulier $\psi(0) = 0,5$. Comme il y a symétrie par rapport à MN, on écrit la fonction sous la forme :

$$\psi(x, y) = \sum_{k=0}^{N} [A_{2k} P_{2k}(x, y) + A_{2k+1} Q_{2k+1}(x, y)] \tag{2}$$

et l'on écrit que les dérivées normales de (2) prennent les valeurs assignées en (N + 1) points régulièrement espacés sur MBDN. Aux points B et D on écrit deux conditions, car $\partial_x \psi$ et $\partial_y \psi$ sont données. Il faut aussi fixer arbitrairement la valeur d'un point du contour pour que le problème de Neumann soit entièrement défini. Sinon le déterminant de la matrice A est nul dans le système d'équations linéaires AX = B qu'on doit résoudre. On choisit au point M la valeur donnée par (1), soit $\psi(M) = 1$. On divise

le côté BD du carré en n parties égales. Les résultats obtenus pour des valeurs croissantes de n se trouvent dans les deux premières colonnes du tableau (3). Les deux autres colonnes donnent les résultats calculés par la méthode des réseaux à l'approximation du 2e et du 4e ordre. Pour une même valeur de n on voit qu'on a plus de précision par les sommes de polynomes harmoniques. La durée du calcul est aussi beaucoup plus courte.

(3)

n.	$\psi(0)$. Polynomes.	n.	$\psi(0)$. Polynomes.	n.	$\psi(0)$. Réseaux (2e ordre).	$\psi(0)$. Réseaux. (4e ordre).
2...	0,555 200 000 0	14...	0,500 000 597 2	2...	–	0,514 282 818
4...	0,472 001 281 4	16...	0,500 000 119 3	4...	0,479 103 29	0,500 089 080
6...	0,501 994 063 4	18...	0,500 000 002 9	8...	0,493 831 07	0,500 010 853
8...	0,496 266 194 2	20...	0,500 000 001 7	16...	0,498 205 46	0,500 001 115
10...	0,500 045 547 5	22...	0,500 000 000 1	32...	0,499 487 39	
12...	0,500 014 320 2			64...	0,499 855 78	

Si les dérivées normales données sur le contour sont discontinues en un point régulier, la méthode n'est pas convergente. Par exemple, si l'on prend $d\psi/dn = -1$ sur CN, $d\psi/dn = 1$ sur ND, $d\psi/dn = 0$ sur CABD, et si l'on calcule la valeur de ψ au point F, on se rapproche d'abord de la valeur exacte $\psi(F) = 0{,}175\,314\,48$ qu'on peut déterminer à l'aide des séries de Fourier, puis on s'en éloigne. La valeur la plus voisine $\psi(F) = 0{,}1764$ est obtenue pour $n = 8$.

2. *Problème mixte.* — Considérons encore le domaine de la figure 1 et prenons comme conditions aux limites :

$$(4)\qquad \begin{cases} \psi = 0 & \text{sur AC et sur BD,} \\ \dfrac{d\psi}{dy} = 0 \quad \text{sur AB,} & \dfrac{d\psi}{dy} = -1 \quad \text{sur CD.} \end{cases}$$

On utilise toujours le développement (2) et sa dérivée par rapport à y s'écrit :

$$(5)\qquad \frac{d\psi}{dy} = A_1 - \sum_{k=1}^{N} [2k A_{2k} Q_{2k-1} - (2k+1) A_{2k+1} P_{2k}].$$

Aux points B et D on écrit les deux conditions $\psi = 0$, $\partial_y \psi = 0$ pour B et $\psi = 0$, $\partial_y \psi = -1$ pour D. Dans la première colonne du tableau (6) on a rassemblé les résultats obtenus pour l'origine O avec des points régulièrement espacés sur MBDN; les deux dernières colonnes donnent les valeurs obtenues avec la méthode des réseaux

(6)

n.	Polynomes.	Réseaux (2e ordre).	Réseaux (4e ordre).
2.........	0,142 857	–	–
4.........	0,167 968	0,172 269	0,166 797
8.........	0,173 574	0,174 466	0,173 153
16.........	0,174 902	0,175 096	0,174 772
32.........	0,175 211	0,175 260	0,175 179
∞.........	0,175 314	0,175 314	0.175 314

On voit que la précision est du même ordre dans les trois cas, mais la méthode des polynomes est infiniment plus rapide.

3. *Polygones non convexes.* — Si l'on a un domaine ABCDEFA présentant un angle saillant en A comme dans la figure 2 et si l'on donne sur les limites les valeurs d'une fonction régulière, par exemple $\psi(x, y) = (x + y)/(x^2 + y^2)$, la méthode des polynomes tend très vite vers la solution quelle que soit la position de l'origine des coordonnées (en O ou en M, par exemple). Par contre, si la fonction est choisie arbitrairement sur les limites (par exemple, $\psi = 1$ sur BAF et $\psi = 0$ sur BCDEF) la méthode ne converge pas. Mais on peut transformer ce problème en problème mixte en se limitant au domaine ABCDA, en prenant $d\psi/dn = 0$ sur la droite AD et en choisissant l'origine des coordonnées x, y au point M. On a alors un domaine qui est un polygone convexe et la méthode converge.

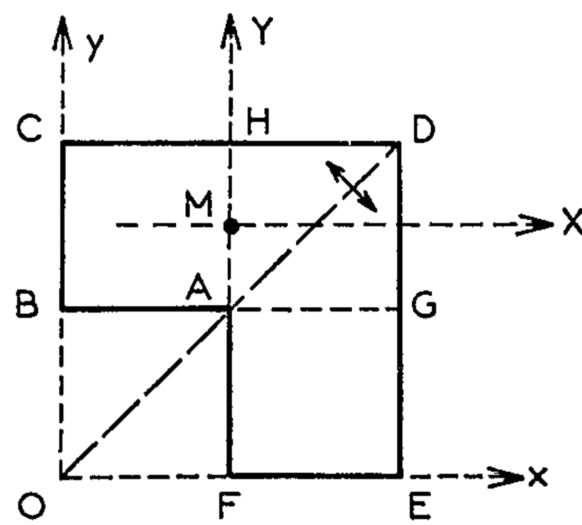


Fig. 2.

On peut aussi utiliser le procédé alterné de Schwarz en utilisant les deux rectangles BCDGB et FHDEF. Par suite de la symétrie on n'utilise en fait que le premier de ces deux rectangles. On calcule les valeurs sur AH, on les reporte sur AG et ainsi de suite. Avec l'origine au centre du rectangle la méthode converge.

Tous ces calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM-7044 qui équipe l'I. C. N. de l'Université de Toulouse.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 261, 1965.

(*Institut de Calcul Numérique,*
Faculté des Sciences, 118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Lois indéfiniment divisibles* ($\mu \in \mathcal{J}$) *dans un groupe topologique abélien métrisable* X. *Cas des espaces vectoriels.* Note (*) de M. **Albert Tortrat**, présentée par M. Paul Lévy.

1. Nous considérons des lois ou des mesures sur la tribu borélienne $\mathcal{B}$ de X. Rappelons la définition : $\nu \in \mathcal{J}$ est facteur propre de $\mu \in \mathcal{J}$, si l'on a $\mu = \nu\rho$, avec $\rho \in \mathcal{J}$ (et $\mu \in \mathcal{J}$ si, pour tout n, $\exists \lambda_n$ et x_n avec $\mu = \lambda_n^n x_n$).

Notons que lorsqu'il s'agit d'un facteur idempotent : $m = m^2$, il est équivalent qu'il soit facteur propre ou non, car $\mu = m\rho \Rightarrow \mu = m\mu$.

Lemme 1. — *Toute loi* $\mu \in \mathcal{J}$ *et tendue* ([1]) *s'écrit* $\mu = m \times \mu_Y$, *ou* $m = m_H$ *est la loi de Haar sur le sous-groupe (compact, maximal) des* x *invariant* $\mu(\mu x = \mu)$, *et où* $\mu_Y \in \mathcal{J}(Y)$ ($Y = X/H$) *n'a pas de facteur idempotent. L'étude de* $\mathcal{J}$ *se réduit donc à celle de la classe* $\mathcal{J}_0 \subset \mathcal{J}$ *des lois apériodiques.*

Théorème 1. — *Toute loi* $\mu \subset \mathcal{J}_0$ *et tendue admet, dans* $\mathcal{J}_0$, *une décomposition*

$$\mu = \rho\nu \tag{1}$$

telle que :

1° $\nu \in \mathcal{P}$:

$$\nu = \lim e(F_i)\, x_i, \tag{2}$$

les F_i *étant des mesures bornées* $\nearrow_{i \nearrow \infty} F$, *telles que la limite* (2) *existe, pour des* x_i *convenables, avec*

$$e(F_i) = e^{-f_i}\left[\delta(e) + \frac{F_i}{1!} + \ldots + \frac{F_i^n}{n!} + \ldots\right], \qquad f_i = [F_i].$$

On peut supposer que $G_i = F_i - F_{i-1}$ *est « portée » par* $U_{i-1} - U_i$ ($U_i \searrow e$ *étant une base de voisinages de l'unité* e), *et définir à une translation près* ν *par* $e(F)$ [$F(X - U_i) < \infty$ *pour tout* i].

2° $\rho \in \mathcal{J}$, *et n'admet aucun facteur propre de la forme* $e(F)$ (F *bornée*). ν *et* ρ *s'appellent respectivement composante* « de Poisson » *et composante normale.*

Ce théorème est démontré, avec de nombreux autres résultats beaucoup plus forts, dans le cas où X est en outre localement compact et séparable [*cf.* ([2]), ([3])]. Il s'étend sans peine au cas général envisagé ici (moyennant certains résultats de ([4]), ([5])], et est d'ailleurs obtenu, par Varadhan, un des auteurs de ([2]), dans ([6]), lorsque X est espace de Hilbert réel (séparable).

Notons les lemmes suivants :

Lemme 2. — *Si* μ *est apériodique, les facteurs, de* μ, *de la forme* $e(F)$ ($[F] < \infty$), *s'il en existe, ont leurs variations hors de tout* U (*voisinage de* e) *uniformément majorées. Il existe alors un facteur* e (F) *pour lequel* [F], *avec* F *nulle sur* U, *est maximal. Si* $\mu \in \mathcal{J}_0$, *il en est de même pour les facteurs propres de* μ [même démonstration, *cf.* ([2]) : *les cofacteurs restent dans* $\mathcal{J}$, *donc* $\mathcal{J}_0$, *et* $\mathcal{J}$ *est fermée pour la CV* ([7]) *faible des lois*].

LEMME 3. — *Soit* F *mesure sur* $(X, \mathcal{B})$, *bornée sur tout* $X - U_i$, *et une suite de* $F_i \nearrow F$ (*et de* x_i) *de mesures bornées telles que les* $e(F_i)\, x_i$ *soient U. T.* [7]; *désignons par* $\nu = e(F)$ *la limite, ainsi définie à une translation près, de* $e(F_i)\, x_i$ (*suite CV pour des* x_i *convenables*), *alors* (*les* $F_i x_i$ *sont, sur tout* $X - U_i$ *U. T. et*) *pour toute suite* $F'_n \nearrow F$ *de mesures* (*bornées ou non*) *sur* $(X, \mathcal{B})$, $\exists$ *des* x'_n *tels que*

$$e(F'_n)\, x'_n \to \nu \quad [8].$$

Malheureusement le théorème 1 est insuffisant, ne devient significatif que si la décomposition (1) se conserve par projection sur les groupes quotients X/H, ou dans le cas des espaces vectoriels, sur tout sous-espace de dimension finie, par exemple pour $H = \{x : x^\star(x) = 0\}$, $x^\star \in X^\star$. Dans ce dernier cas, toutes les lois $x^\star(\rho)$ sont alors normales et la décomposition (1) est unique, à une translation près, sur la tribu « cylindrique » $\mathcal{C} \subset \mathcal{B}$ engendrée par les $\{x : x^\star(x) < a\}$; réciproquement il suffit pour cela d'être assuré que ρ normale implique que les $x^\star(\rho)$ sont normales.

Trois voies au moins permettent d'obtenir ce résultat, pour certains espaces vectoriels :

1° La méthode de Varadhan [dans [6] pour X de Hilbert, séparable) s'étend au cas où X est un espace de Banach faiblement complet dont le dual est séparable : on plonge X dans le groupe compact $Z = T^\infty$ (l'image $\tau X = H$ de X est un F_σ dans Z) et l'on utilise les résultats de [2]. L'intérêt de cette méthode est de promettre l'extension des résultats de [2] [comme dans [6]] concernant les lois limites de sommes de v. a. uniformément petites et les lois accompagnantes $\in \mathcal{J}$.

2° La méthode développée ci-après suppose que X séparable possède une base de Schauder qu'on peut alors rendre monotone (*cf.* Malhon M. Day, Springer, 1962), et reconstruit la décomposition (1) à partir des projections de μ.

3° La méthode, plus symétrique, des fonctionnelles caractéristiques (f. c.) $\varphi(x^\star) = E\{e^{ix^\star(\mu)}\}$: le lemme 4 ci-après suggère les propriétés correspondantes concernant la décomposition $\varphi = |\varphi'|^2 \varphi''$ avec φ' et φ'' définies positives (φ f. c. $\Rightarrow |\varphi'|^2$ et φ'' sont f. c.), qui permettraient peut-être un élargissement des conditions obtenues en 1° ou 2°.

2. X *est un espace de Banach à « base monotone »* [9]. — E_n désigne le sous-espace de base $e_1, \ldots, e_n$ (muni de la norme trace de $\|x\|$), $x_n = p_n x$ (et $p_{nm}\, x_n = x_m$), p_n et p_{nm} désignant les projections de X sur E_n et de E_n sur E_m $(n > m)$.

LEMME 4. — *Soit* $\mu \in (X, \mathcal{B})$. *Si pour tout n la projection* μ_n *de* μ *sur* E_n *égale* $\rho_n \nu_n$, ρ_n *étant une loi symétrisée, et les systèmes* ρ_n *d'une part,* ν_n *de l'autre, compatibles* (*c'est-à-dire* $p_{nm}\, \rho_n = \rho_m$, $p_{nm}\, \nu_n = \nu_m$), *on a*

$$(3) \qquad \mu = \rho\nu, \quad \textit{avec} \quad \rho_n = p_n \rho, \quad \nu_n = p_n \nu, \ \rho, \nu \in (X, \mathcal{B}).$$

Aussi bien si au lieu de « ρ_n *est loi symétrisée », on suppose*

$$\rho_n = p_n \rho, \ \rho \in (X, \mathcal{B}).$$

COROLLAIRES. — *Si* μ *et* ν *ont des projections translatées, elles sont translatées l'une de l'autre. Si* $\mu_n \in \mathcal{J}(E_n)$, *la loi* $\mu_s = \mu\mu^-$ (*symétrisée de* μ) $\in \mathcal{J}(X)$ [en fait, $\mu \in \mathcal{J}(X)$, *cf.* ci-après]. *Si les* μ_n *sont normales centrées,* $\mu \in \mathcal{J}$.

THÉORÈME 2. — *Si les projections* ν_n *de* $\nu \in (X, \mathcal{B})$ *sont « de Poisson », soit*

$$\nu_n = e(F_n) = \lim_{i \to \infty} e(F_{n,i})_{x_{n,i}} \quad (^{10}),$$

il existe une mesure $F \in (X, \mathcal{B})$, *bornée sur tout* $\{\|x\| > 1/2^i\}$, *telle que*

$$(4) \qquad \nu = e(F), \ \nu \in \mathcal{J}, \ p_n F = F_n.$$

COROLLAIRES. — *La décomposition* (1) *de* $\mu \in \mathcal{J}$ (*ici* $\mathcal{J} = \mathcal{J}_0$) *est unique, à une translation près.* (1) *se projette sur tout sous-espace quotient* $Y = X/H$, *avec* $H = \{x : x_1^*(x) = 0, \ldots, x_n^*(x) = 0\}$, *suivant la décomposition de* μ_Y *correspondante* $\left[\right.$*définie à une translation près :* $\mu_Y \in \mathcal{J}(Y)$, *est définie par les lois des v. a.* $\sum_1^n t_i x_i^*(x)\left.\right]$.

Toute loi μ telle que $\mu_n \in \mathcal{J}(E_n)$, $\in \mathcal{J}(X)$.

La composante normale ρ est à projections normales et peut être centrée, toute loi μ à projections μ_n normales, $\in \mathcal{J}$.

3. Concernant la méthode des f. c., mentionnons les conséquences immédiates de la propriété suivante : X étant un espace vectoriel topologique (séparé) localement convexe, $\mathcal{C}$ la tribu cylindrique, si φ est f. c. et si φ' définie positive est telle que $|1-\varphi'| \leqq |1-\varphi|$, alors φ' est f. c. [*cf.* ([11])] :

a. Si les lois des $\sum_1^n t_i x_i^*(\mu)$ sont indéfiniment divisibles, μ_s (loi symétrisée de μ) $\in \mathcal{J}$ et $\mu_s = \rho\nu$, $x^*(\mu_s) = x^*(\rho)\ x^*(\nu)$ étant la décomposition de $x^*(\mu_s)$.

b. Toute loi μ à composantes $x^*(\mu)$ normales peut être centrée (au sens faible).

c. Toute loi μ à composantes $x^*(\mu)$ normales $\in \mathcal{J}$.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) Nous supposerons toujours que ces lois tendues ont été régularisées.

(2) K. R. PARTHASARATHY, R. RANGARAO et S. R. S. VARADHAN, *Ill. J. Math.*, 7, 1963, p. 337-369.

(3) K. R. PARTHASARATHY et V. V. SAZONOV, *Teoriya veroiatnostei*, 9, 1964, p. 118-121.

(4) A. TORTRAT, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1, 1965, p. 217-237.

(5) A. TORTRAT, *IVe Conférence sur la Théorie de l'information*, Prague, 1965.

(6) S. R. S. VARADHAN, *Sankhya*, A, 24, 1962, p. 213-238.

(7) CV, convergence; U. T., uniformément tendues.

(8) Rappelons qu'un critère pour que de tels $e(F_i)x_i$ soient U. T. est l'existence d'un compact K tel que $\sup_x \{e(F_i)x\} K \not\to_{i \to \infty} 0$.

(9) Toute loi μ est alors tendue et régulière, X étant polonais. Rappelons qu'on ne connaît pas d'espace de Banach séparable qui ne possède pas une base monotone ($\|x_n\| \nearrow \|x\|$).

(10) ν_x avec x en indice désigne la translatée de ν par x, qu'on ne peut écrire ici $\nu + x$ qui signifierait l'addition de ν et de $\delta(x)$.

(11) BADRIKIAN, *Thèse*, Paris, 1965.

(85, *rue de Paris, Meudon, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur l'interaction des oscillations non linéaires.* Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette Note se rapporte à l'étude de l'équation différentielle (e. d.) de la forme

$$\text{(A)} \qquad \ddot{x} + (mx^2 - n)\,\dot{x} + [1 + (a - ex^2)\cos 2t]\,x = 0 \quad [\text{le plan } \psi, \textit{voir } (^2)]$$

qui représente une généralisation d'une e. d. étudiée dans une Note précédente ([1]).

Dans l'e. d. (A) les coefficients m, n, a et e sont des petites constantes positives. Le système stroboscopique correspondant est

$$\text{(B)} \qquad \begin{cases} \dfrac{d\rho}{d\tau} = -\dfrac{1}{4}\rho[(\mathrm{M} - \mathrm{E}\sin 2\varphi)\,\rho + 2(\mathrm{A}\sin 2\varphi - 2\mathrm{N})] = \mathrm{R}(\rho, \varphi), \\[2mm] \dfrac{d\varphi}{d\tau} = -\dfrac{1}{4}(\mathrm{A} + \mathrm{E}\rho)\cos 2\varphi = \Phi(\rho, \varphi) \qquad (\text{le plan } \varphi), \end{cases}$$

où $\mathrm{A} = a/\mu$; $\mathrm{E} = e\mu/, \ldots$; $0 < \mu \ll 1$ étant le paramètre dans la solution par la série; on se limite ici à la première approximation. La quantite $\rho = r^2 = x^2 + \dot{x}^2 = x^2 + y^2$ peut être envisagée (sous une normalisation appropriée) comme l'énergie emmagasinée dans l'oscillation;

$$x = r\cos\psi, \qquad y = r\sin\psi, \qquad \psi = \operatorname{arctg}\left(\frac{\dot{x}}{x}\right)$$

et φ est ψ à $2\pi k$ près, k étant un nombre entier.

L'amplitude stationnaire $\rho^* = r^{*2}$ s'obtient en annulant $d\rho/d\tau$, ce qui donne

$$\text{(C)} \qquad \rho^* = 2\,\frac{2\mathrm{N} - \mathrm{A}\sin 2\varphi}{\mathrm{M} - \mathrm{E}\sin 2\varphi}.$$

Comme la méthode stroboscopique réduit l'étude du mouvement [dans le plan ψ de l'e. d. (A)] à celle d'équilibre [dans le plan φ de l'e. d. (B)], ce dernier s'exprime à l'aide de l'équation caractéristique

$$\text{(D)} \qquad \mathrm{S}^2 - (\mathrm{R}_\rho + \Phi_\varphi)\,\mathrm{S} + [\mathrm{R}_\rho\Phi_\varphi - \mathrm{R}_\varphi\Phi_\rho] = 0,$$

où R_ρ, R_φ, Φ_ρ et Φ_φ sont les dérivées partielles de $\mathrm{R}(\rho, \varphi)$ et $\Phi(\rho, \varphi)$ par rapport à ρ et φ au point singulier.

Il est visible que le système (B) a deux points singuliers qui correspondent à $\sin 2\varphi^* = \pm 1$; en outre, dans ce cas, $\mathrm{R}_\varphi\Phi_\rho = 0$. Dès lors, l'existence et la stabilité du point singulier (le plan φ) sont données respectivement par les inégalités

$$\text{(E)} \qquad \mathrm{R}_\rho\Phi_\varphi > 0; \qquad \mathrm{R}_\rho + \Phi_\varphi < 0.$$

Cela exige que R_ρ et Φ_φ soient tous les deux négatifs.

Le calcul simple donne pour R_ρ et Φ_φ les relations :

$$\text{(F)} \qquad R_\rho = -\frac{1}{2} M_\rho + \frac{1}{2} \sin 2\varphi (E\rho - A) + N; \qquad \Phi_\varphi = \frac{1}{2} (A - E\rho) \sin 2\varphi.$$

Quant à R_φ et Φ_ρ, elles sont nulles au point singulier. Comme il y a deux possibilites : $\sin 2\varphi_1^* = +1$; ρ_1^* et $\sin 2\varphi_2^* = -1$; ρ_2^*, on doit faire deux calculs pour voir si l'on peut satisfaire à deux conditions (E) différentes. Si l'on peut le faire (en imposant certaines conditions) cela voudra dire que le régime périodique stable (dans le plan ψ) existe sous ces conditions.

Ainsi par exemple, pour $\sin 2\varphi_1^* = +1$, on a $\rho_1^* = 2(2N - A)/(M - E)$; on trouve qu'avec les conditions : $A < 2N$; $A < 4EN/(M + E)$ (on choisira la condition majorante) et $E < M$ on peut satisfaire simultanément aux inégalités : $\rho_1^* > 0$; $R_{\rho 1} < 0$; $\Phi_{\varphi 1} < 0$, ce qui montre que le régime périodique stable (plan ψ) existe avec l'amplitude ρ_1^* et la phase $\varphi_1^* = \pi/4$.

Une étude analogue pour $\sin 2\varphi_2^* = -1$ montre que l'amplitude $\rho_2^* = 2(2N + A)/(M + E)$ d'un régime périodique stable existe si $\Phi_{\varphi 2} < 0$, ce qui entraîne la condition

$$\text{(G)} \qquad A > \frac{4EN}{E - M}.$$

On a en outre $R_\rho < 0$ sans aucune condition supplémentaire.

L'inégalité (G) montre que si $E > M$, c'est une vraie condition; pour $E < M$, l'inégalité (G) est triviale car on a supposé que tous les paramètres sont positifs.

De cette façon on analyse aisément les différents cas; les conditions qui s'introduisent ainsi définissent en même temps certaines *régions* dans l'espace paramétrique; à l'intérieur de ces régions les solutions périodiques (s. p.) stables existent; en dehors elles n'existent pas. C'est bien le cas d'interaction des oscillations non linéaires; dans quelques régions les oscillations produites par l'oscillateur de Van der Pol (paramètres m et n) renforcent celles provenant de l'oscillateur paramétrique (paramètres a et e); dans les autres régions, au contraire, ces oscillations se détruisent mutuellement. Les cas particuliers sont traités de la même façon; ainsi, par exemple, 1° Si $M = 0$, on trouve qu'il n'y a pas de s. p. ni pour $\sin 2\varphi_1^* = +1$ ni pour $\sin 2\varphi_2^* = -1$; dans un cas la première condition (E) n'est pas remplie et dans l'autre, c'est la deuxième; 2° si $E = 0$, la s. p. n'existe que pour $\sin 2\varphi_2^* = -1$; 3° si $N = 0$, on trouve aussi que la s. p. n'existe que pour $\sin 2\varphi_2^* = -1$ plus la condition $E < M$ et ainsi de suite.

Les calculs précédents se rapportent à l'établissement de s. p. stables (cycles limites S) dans le plan ψ. Pour compléter la configuration topologique IS, il faudra montrer que l'état de repos est instable (le point

singulier I). Pour cela, il suffit de négliger les termes avec $\rho \simeq 0$ dans les équations (B) vis-à-vis les termes qui ne contiennent pas ρ, ce qui donne

$$\text{(H)} \qquad \left(\frac{d\rho}{d\tau}\right)_{\rho\simeq 0} = -\frac{1}{2}\rho\,(\mathrm{A}\sin 2\varphi - \mathrm{N}); \qquad \left(\frac{d\varphi}{d\tau}\right)_{\rho\simeq 0} = -\frac{1}{4}\mathrm{A}\cos 2\varphi.$$

Comme la deuxième équation (H) ne contient pas ρ, son équation à la variation se calcule aisément et donne $(\sin 2\varphi_0)_{\rho\simeq 0} = -1$, φ_0 étant la phase stable quand $\rho \simeq 0$. Sous cette condition, la première équation (H) donne $(d\rho/d\tau)_{\rho\simeq 0} > 0$, ce qui indique que l'état de repos est instable I, autrement dit, le système est auto-excitateur.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(¹) N. Minorsky, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3103.

(²) N. Minorsky, *Cahiers de Physique*, n° 119, juillet 1960, p. 257-278.

(*Istituto Matematico U. Dini,*
viale Morgagni 67/A, *Florence, Italie.*)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Classification générale des points singuliers d'un système de Van der Pol en régime forcé.* Note (*) de M. **Lefteri Sidériadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans l'hypothèse de la superposition linéaire des oscillations libres avec les oscillations forcées d'un système de Van der Pol, on généralise au cas de l'espace la répartition classique des points singuliers dans le plan d'Andronov.

Étant donné un système de Van der Pol en régime forcé défini par l'équation différentielle suivante :

$$\ddot{u} + 2\beta(1 - \lambda u^2)\,\dot{u} + \omega_0^2 u = \omega_0^2 X \cos\omega t, \qquad \text{avec} \quad \beta < 0;$$

si l'on suppose une solution de la forme

$$u = x(t)\cos\omega t + y(t)\sin\omega t + z(t)\cos\omega_0 t,$$

on a défini dans une Note précédente ([1]) le système dynamique régissant le régime transitoire, au prix de certaines approximations, et l'on a précisé la signification des divers paramètres ([2]). Soit, en définitive

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dz}{Z} = dt,$$

$$X = -(x + ay) + \frac{\lambda}{4}x(x^2 + y^2 + 2z^2), \qquad \text{avec} \quad 2Q_0\Delta = a,$$

$$Y = ax - y + \frac{\lambda}{4}y(x^2 + y^2 + 2z^2),$$

$$Z = z\left[\frac{\lambda}{4}(2x^2 + 2y^2 + z^2) - 1\right].$$

Si $M_0(x_0, y_0, z_0)$ désigne un point singulier du système précédent, on voit aisément que dans l'espace :

$$x = a, \qquad y = \frac{\lambda}{4}(x_0^2 + y_0^2), \qquad z = \frac{\lambda}{4}z_0^2$$

(le plan xy étant celui d'Andronov), les points singuliers se trouvent distribués (le paramètre étant a) sur les deux plans suivants :

$z = 0$ pour lequel on a le faisceau classique des courbes de résonance

$$[x^2 + (1 - y)^2]\,y = K_1^2$$

et $2y + z = 1$ pour lequel on a le faisceau moins utilisé en pratique

$$[x^2 + (1 - 3y)^2]\,y = K_2^2.$$

L'utilisation des méthodes topologiques étendues à l'espace permet de définir la nature de chaque point singulier et leur classification générale, au prix de calculs peu compliqués mais longs, permet dénoncer les résultats suivants.

En désignant l'équation caractéristique par

$$\delta^3 + \xi\delta^2 + \eta\delta + \zeta = 0,$$

par Σ et Φ les quantités ci-après

$$\Sigma = \xi\eta - \zeta,$$
$$\Phi = 27\zeta^2 - 2\xi(9\eta - 2\xi^2)\zeta + \eta^2(4\eta - \xi^2),$$

on trouve les courbes séparatrices suivantes

— Dans le *plan* $z = 0$ (*fig.* 1) :

$$\zeta = P(P^2 + x^2 - y^2), \quad \text{avec} \quad P = 2y + 1$$

enfermant les cols : c'est l'ellipse classique du plan d'Andronov;

$$\Sigma = 2P(4P^2 + x^2 - y^2)$$

enfermant des nœuds qui peuvent être stables, à l'intérieur de la courbe précédente : c'est là un résultat très intéressant, car dans l'hypothèse des

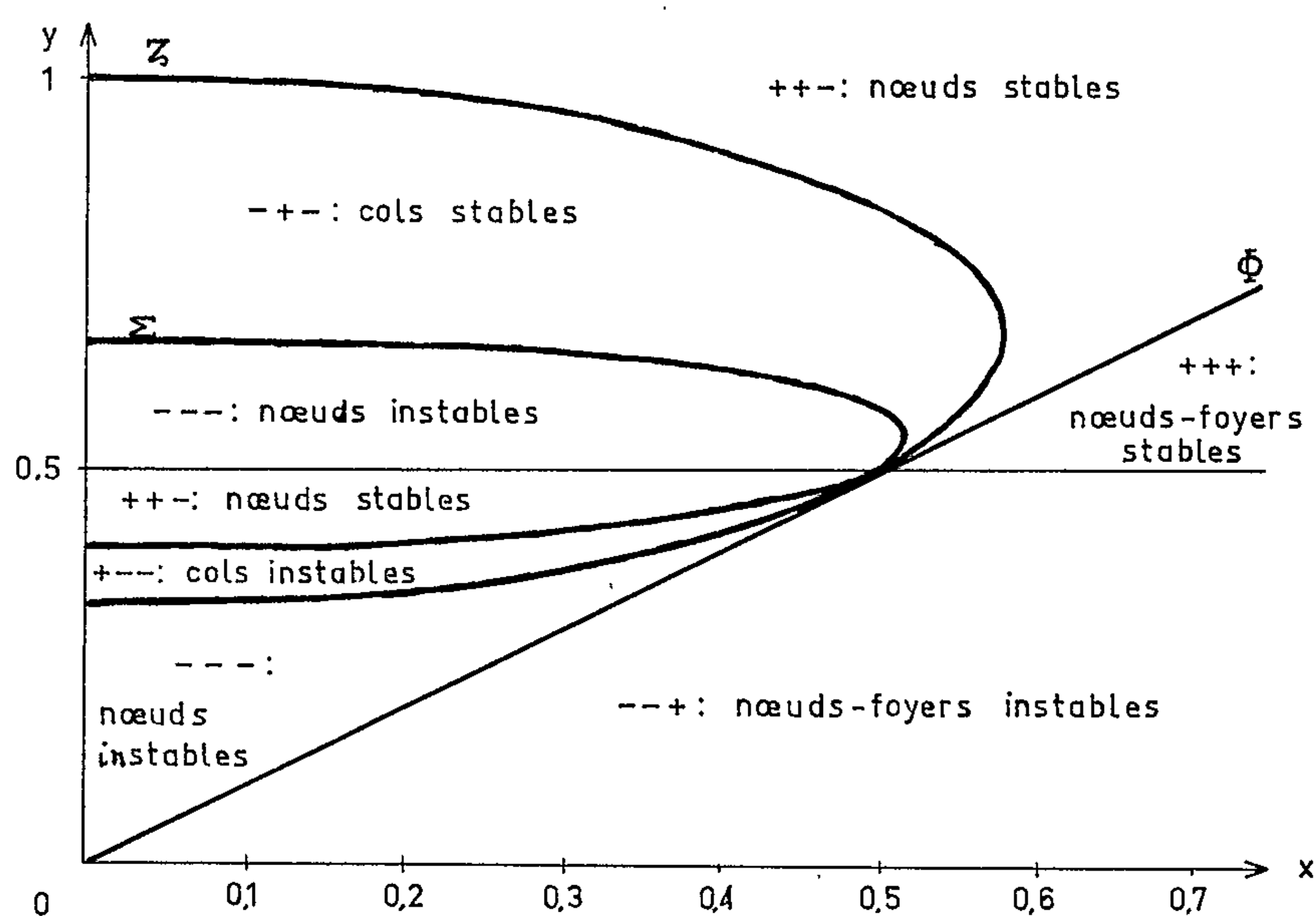


Fig. 1. — Répartition des points singuliers dans Z = 0.
(Classification suivant signes de Z, Σ, Φ.)

oscillations forcées seules, il est exclu de trouver une position d'équilibre à l'intérieur de l'ellipse délimitant les cols.

Enfin,

$$\Phi = 4(x^2 - y^2)^3$$

sépare les nœuds des nœuds-foyers.

— Dans le *plan* $2y + z = 1$ (*fig.* 2) :

$$\zeta = 2P[x^2 + (1 - 3y)(1 - 9y)]$$

enfermant les cols

$$\frac{27\Phi}{4} = (2y - 1)^2(9x^2 + 67y^2 + 68y + 1)^2 + (3x^2 + 89y^2 - 44y - 1)^3$$

enfermant les nœuds. On trouve ainsi qualitativement du moins du point de vue de la répartition un résultat inverse par rapport au plan d'Andronov. La courbe

$$\Sigma = 2\mathrm{P}[x^2 + 75y^2 - 48y + 9],$$

toujours positive n'intervient pas pour cette classification.

En conclusion, cette classification généralise les résultats classiques du plan d'Andronov, et il est remarquable de constater — ce qui risque de perturber des théories communément admises — que :

— des positions d'équilibre stables peuvent se trouver à l'intérieur de l'ellipse séparatrice des cols;

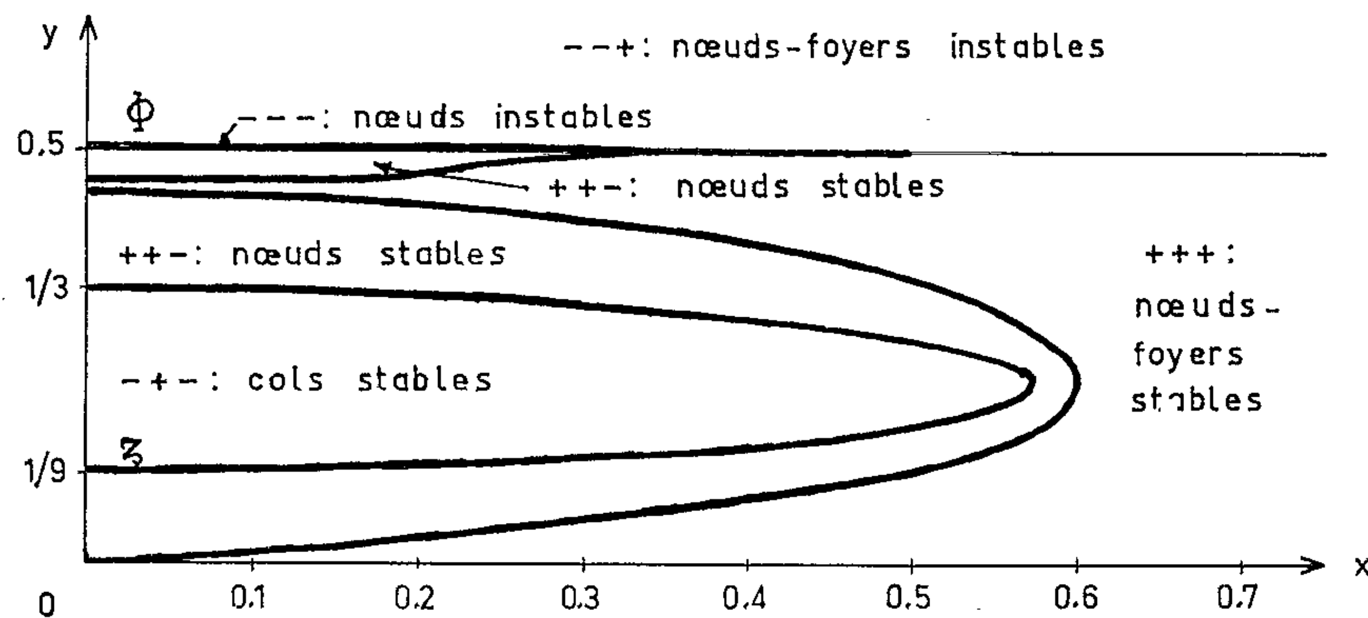


Fig. 2. — Répartition des points singuliers dans $Z = 1 - 2y$. (Classification suivant signes de Z, Σ, Φ.)

— des nœuds-foyers stables correspondant à un battement linéaire couvrent une zone étendue dans cette répartition et peuvent par suite être aisément observables. Mais, à la lumière d'un exemple numérique déjà étudié ([1]), il faut prendre garde au fait que le domaine de stabilité (en général sous forme d'un tube) risque d'être beaucoup plus réduit dans la pratique, et par là même donner lieu à une observation plus difficile qu'on ne l'imaginerait à priori.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) L. Sidériadès, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4906.

([2]) L. Sidériadès, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4673.

(*Faculté des Sciences et Centre de Recherches physiques, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur le problème de l'onde de choc détachée dans les écoulements stationnaires.* Note (*) de M. **Max Bausset**, présentée par M. Henri Villat.

Par application de résultats antérieurs ([1]) et de transformations non linéaires de Shanks ([2]) sur les séries lentement convergentes, des approximations en fractions rationnelles du temps permettent d'étudier l'onde de choc détachée créée par le mouvement de translation rectiligne uniforme d'un obstacle placé dans un gaz parfait en écoulement adiabatique.

1. Un obstacle, en écoulement à trois dimensions, ou en écoulement de révolution se déplace parallèlement à l'axe des x à partir de l'instant $t = 0$. Dans une Note précédente ([1]) dont on conserve les notations, on a établi que si l'on développe par rapport au temps les grandeurs attachées aux écoulements instationnaires, les coefficients de ces développements ne dépendent que de μ^2, de la forme de l'obstacle, des dérivées de $\xi(t)$ pour la valeur $t = 0$ et de la valeur initiale M du nombre de Mach normal. En particulier, au sommet on a obtenu les développements suivants :

— En écoulement de révolution :

$$(1)\qquad h(t) = -t\xi'(0) + \bar{c}t\mathrm{M}_0 - 2\mathrm{C}\frac{1}{\mathcal{R}}(\bar{c}t)^2 + 4\mathrm{D}\frac{1}{\mathcal{R}^2}(\bar{c}t)^3 - 8\mathrm{E}\frac{1}{\mathcal{R}^3}(\bar{c}t)^4 + \mathcal{O}(t^5);$$

$$(2)\qquad \frac{\mathcal{R}}{\mathrm{R}(t)} = 1 - \frac{2\mathrm{M}_0}{\mathrm{M}_0^2+1}\bar{c}t\frac{1}{\mathcal{R}} + 2\mathrm{B}\frac{1}{\mathcal{R}^2}(\bar{c}t)^2 + \frac{2\mathrm{M}_0^2}{\mathrm{M}_0^2+1}\frac{1}{\mathcal{R}^2}(\bar{c}t)^2 + \mathcal{O}(t^3).$$

— En écoulement à trois dimensions :

$$(3)\qquad h(t) = -t\xi'(0) + \bar{c}t\mathrm{M}_0 - \mathrm{C}\omega(\bar{c}t)^2 + \mathrm{D}\omega^2(\bar{c}t)^3 - \mathrm{E}\omega^3(\bar{c}t)^4 + \mathcal{O}(t^5);$$

$$(4)\qquad \begin{cases} \Omega(t) = \omega - \dfrac{2\mathrm{M}_0}{\mathrm{M}_0^2+1}\bar{c}t(\omega^2-2\pi) + \mathrm{A}\xi''(0)(\omega^2-2\pi)t^2 \\ \qquad + \mathrm{B}\omega(\omega^2-2\pi)(\bar{c}t)^2 + \dfrac{2\mathrm{M}_0^2}{\mathrm{M}_0^2+1}\omega(\omega^2-3\pi)(\bar{c}t)^2 + \mathcal{O}(t^3), \\ \Pi(t) = \pi - \dfrac{2\mathrm{M}_0}{\mathrm{M}_0^2+1}\bar{c}t\pi\omega + \mathrm{A}\xi''(0)\pi\omega t^2 + \mathrm{B}\pi\omega^2(\bar{c}t)^2 \\ \qquad + \dfrac{4\mathrm{M}_0^2}{(\mathrm{M}_0^2+1)^2}\pi^2(\bar{c}t)^2 + \dfrac{2\mathrm{M}_0^2}{\mathrm{M}_0^2+1}\pi(\omega^2-2\pi)(\bar{c}t)^2 + \mathcal{O}(t^3), \end{cases}$$

où les coefficients A, B, C, D et E ne dépendent que de μ^2 et de M_0, valeur de M lorsqu'on se place au sommet. De même, lorsqu'on développe les mêmes grandeurs en fractions rationnelles du temps, les coefficients dépendent des mêmes quantités.

Dans l'hypothèse où le mouvement de translation variable de l'obstacle tend à devenir uniforme pour les grandes valeurs de t, il est logique d'admettre que le mouvement du fluide par rapport à l'obstacle tend à devenir stationnaire : on supposera qu'il en est ainsi. Dans cette hypothèse, les grandeurs $h(t)$, $\mathrm{R}(t)$, $\Omega(t)$ et $\Pi(t)$ ont pour limites les grandeurs

analogues correspondant aux écoulements stationnaires. Les coefficients de leurs développements s'expriment donc en fonction de μ^2, de la forme de l'obstacle et de sa vitesse. L'application à ces développements de certaines transformations de Shanks [2] donnera le comportement de ces quantités pour les grandes valeurs de t.

2. Les seules transformations possibles applicables sont, parmi les transformations de Shanks, celles qui conduisent à des quotients de polynomes de même degré. Pour les approximations obtenues dans les formules (1) à (4), ce sont les transformations du premier et du second

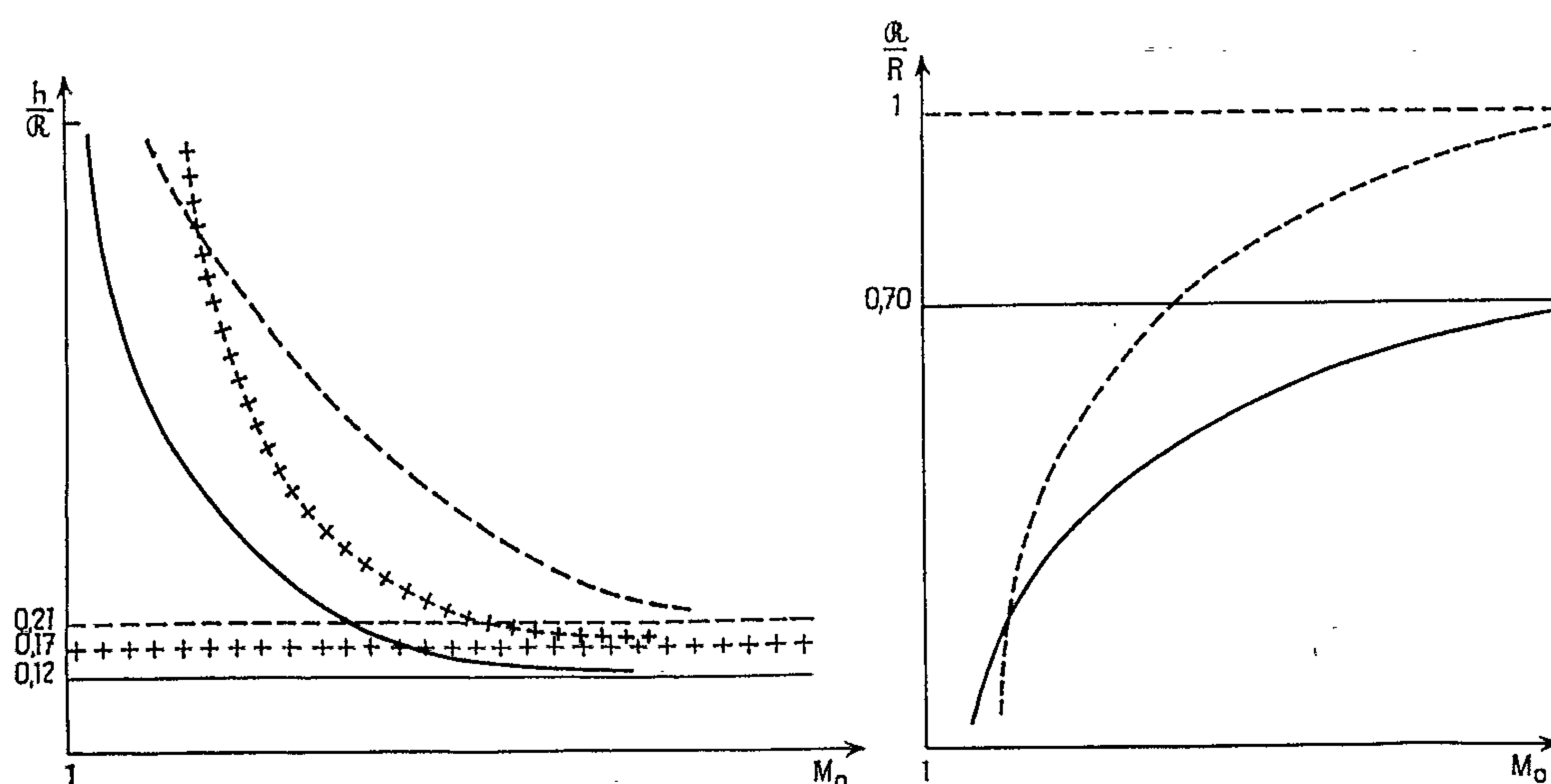


Fig. 1. Fig. 2.

———— Numérique;
- - - - - - - - Première approximation;
+ + + + + + Deuxième » .

ordre. A partir de la formule (1), elles conduisent pour $h/\mathcal{R}$ aux approximations suivantes :

— Approximation du premier ordre :

$$(5)\qquad \frac{h}{\mathcal{R}} = a_1 = \frac{(\mu^2 M_0^2 + 1 - \mu^2)\left[(3\mu^2+1) M_0^4 - (2\mu^2 - 3) M_0^2 - \mu^2\right]}{\left[(1+\mu^2) M_0^2 - \mu^2\right](M_0^2 - 1) M_0^2}.$$

— Approximation du second ordre :

$$(6)\qquad \frac{h}{\mathcal{R}} = a_1 + a_2 = a_1 + \frac{3}{16} a_1 \frac{\left[-M_0^4 + (4\mu^2 - 1) M_0^2 + 4(1-\mu^2)\right]^2 K}{\left[M_0^4 + (2\mu^2+1) M_0^2 + 2(1-\mu^2)\right]^2 G},$$

où l'on a posé les quantités suivantes :

$$K(M_0\mu^2) = M_0^8 + M_0^6(-6\mu^4 + 8\mu^2 + 2) + M_0^4(18\mu^4 - 12\mu^2 + 9) + M_0^2(-18\mu^4 + 16\mu^2 + 2) + 6(1-\mu^2)^2,$$

$$G(M_0\mu^2) = -M_0^8 + M_0^6(-18\mu^4 + 8\mu^2 - 2) + M_0^4(38\mu^4 - 36\mu^2 + 7) + M_0^2(-22\mu^4 + 17\mu^2 - 10) + 2\mu^4 - 4\mu^2 + 2.$$

De même, la transformation du premier ordre appliquée à (2) conduit pour $\mathcal{R}/R$ à l'approximation suivante :

$$(7) \quad \frac{\mathcal{R}}{R} = 1 - \frac{2M_0^2[(3\mu^2+1)M_0^4-(2\mu^2-3)M_0^2-\mu^2]}{\left\{\begin{array}{l} M_0^8(-\mu^4+3\mu^2+2)+M_0^6(4\mu^4+2\mu^2+3) \\ \qquad +M_0^4(-6\mu^4-4\mu^2+4)+M_0^2(4\mu^4-2\mu^2-1)-\mu^4+\mu^2 \end{array}\right\}}.$$

Les tableaux suivants permettent de comparer ces approximations, d'une part avec des résultats expérimentaux ([3]) et d'autre part avec des résultats numériques ([4]) (on a choisi $\gamma = 7/5$) :

$\frac{\xi'(0)}{\bar{c}}$.	$\frac{h}{\mathcal{R}}$ exp.	a_1.	a_1+a_2.	$\frac{\xi'(0)}{\bar{c}}$.	$\frac{h}{\mathcal{R}}$ num.	a_1.	a_1+a_2.	$\frac{\xi'(0)}{\bar{c}}$.	$\frac{\mathcal{R}}{R}$ num.	Form. (7).
1,17...	1,477	1,130	1,025	2...	0,340	0,513	0,425	3...	0,634	0,618
1,30...	0,960	0,913	0,883	3...	0,213	0,347	0,285	4...	0,689	0,873
1,62...	0,541	0,667	0,657	4...	0,174	0,288	0,235	6...	0,732	0,799
1,81...	0,438	0,578	0,531	10...	0,135	0,213	0,173	10...	0,753	0,992

On peut schématiser ces résultats par les figures 1 et 2 :

Si l'on effectue alors les mêmes transformations sur les formules (3) et (4), on obtiendra pour les écoulements dans l'espace les approximations suivantes :

$$(8) \quad \left\{\begin{array}{l} h\omega = 2a_1 + 8a_2, \\ \dfrac{\Omega}{\omega} = 1 - \dfrac{4M_0^2\,\Delta\,(\omega^2-2\pi)^2}{S\omega^4 - 2T\pi\omega^2}, \\ \dfrac{\Pi}{\pi} = 1 - \dfrac{4M_0^2\,\Delta\omega^2}{S\omega^2 - 4M_0^4\,\Delta\pi}, \end{array}\right.$$

où les quantités Δ, S et T sont définies par les valeurs suivantes :

$$(9) \quad \left\{\begin{array}{l} \Delta(M_0\mu^2) = (3\mu^2+1)M_0^4 - (2\mu^2-3)M_0^2 - \mu^2, \\ S(M_0\mu^2) = M_0^8(-\mu^4+6\mu^2+3) + M_0^6(4\mu^4+3\mu^2+7) \\ \qquad + M_0^4(-6\mu^4-7\mu^2+7) + M_0^2(4\mu^4-3\mu^2-1) + \mu^2 - \mu^4, \\ T(M_0\mu^2) = M_0^8(-\mu^4+9\mu^2+4) + M_0^6(4\mu^4+4\mu^2+11) \\ \qquad + M_0^4(-6\mu^4-10\mu^2+10) + M_0^2(4\mu^4-4\mu^2-1) + \mu^2 - \mu^4. \end{array}\right.$$

Elles montrent en particulier que pour les grandes valeurs de M_0, la distance des sommets a une limite finie non nulle.

3. Enfin la surface du choc a été déterminée par son développement par rapport à t jusqu'au quatrième ordre inclus. En se limitant aux termes des premier et second ordre de ce développement; la transformation du premier ordre de Shanks permet d'approximer l'équation de la surface des chocs stationnaires, en fractions rationnelles du nombre M, par les formules suivantes :

— Écoulements à trois variables :

$$(10) \quad F(y, z) = f(y, z) + 2\frac{M^2+1}{M^2}\,\frac{[\mu^2M^2+(1-\mu^2)(1+f_y'^2+f_z'^2)]^2(1+f_y'^2+f_z'^2)\,\Delta}{P(f_y'^2 f_{y^2}''+f_z'^2 f_{z^2}''+2f_y' f_z' f_{zy}'') - Q(1+f_y'^2+f_z'^2)(f_{y^2}''+f_{z^2}'')}.$$

— Écoulements de révolution :

$$F(y) = f(y) + 2\frac{M^2+1}{M^2}\frac{[\mu^2 M^2 + (1-\mu^2)(1+f'^2)]^2(1+f'^2)\,\Delta}{Q f''(f'^2-1) + R f' f'' - Q\frac{1+f'^2}{y}f'}, \qquad (11)$$

où les quantités P, R et R ne dépendant que de μ^2 et de M ont pour expression

$$\begin{aligned} P(M, \mu^2) &= (\mu^4 + 3\mu^2) M^8 + (-2\mu^4 - 3\mu^2 + 1) M^6 \\ &\quad + (-3\mu^4 - 6\mu^2 + 1) M^4 + (6\mu^4 - \mu^2 - 1) M^2 + 1 - \mu^4, \\ Q(M, \mu^2) &= (\mu^2 M^2 + 1 - \mu^2)[(1+\mu^2) M^2 - \mu^2](M^2 - 1)(M^2 + 1), \\ R(M, \mu^2) &= (-\mu^4 + \mu^2) M^8 + (2\mu^4 - 3\mu^2 - 1) M^6 \\ &\quad - (3\mu^4 + 2\mu^2 - 1) M^4 + (2\mu^4 - \mu^2 + 1) M^2 + (1 - \mu^2)^2 \end{aligned}$$

et où Δ est la valeur définie par (9) dans laquelle on a remplacé M_0 par M.

Les formules analogues à (7) et (8) en un point quelconque de la surface du choc et les formules (10) et (11) dans le cas où l'on applique la transformation du second ordre, seront publiées par ailleurs.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) M. BAUSSET, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4613.

(2) D. SHANKS, *Non-linear Transformations of divergent and slowly convergent sequence* (*J. Math. Physics*, 1955).

(3) HERBERLE, WOOD et GOODERUM, N. A. C. A. Technical Note 2000, 1950.

(4) D. VAN DYKE et H. D. GORDON, *Supersonic Flow past a family of blunt axisymetric bodies*, N. A. S. A. Technical Report R-I, 1958.

(*rue Bausset-Siblas, Toulon, Var.*)

AÉROTHERMIQUE. — *Effet d'un gradient de pression sur le profil des vitesses dans la couche limite d'une plaque rugueuse.* Note (*) de M. **Dieter Bettermann**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans le cas d'une plaque lisse, la loi logarithmique de paroi, relative à l'écoulement turbulent le long d'une plaque plane,

$$\frac{u}{u_f} = 5{,}6 \log_{10} \frac{y u_f}{\nu} + 5{,}2 \quad (1)$$

est valable qu'il y ait ou non gradient de pression le long de la plaque ([1]). Nous avons étudié l'influence de ce gradient de pression dans le cas de plaques rugueuses.

1. Dans des publications antérieures [([2]), ([3])] ont été décrites les conditions d'études des couches limites résultant d'écoulements, le long de plaques rugueuses, sans gradient de pression. Ces mesures ont été reprises sur une plaque de 1,5 m de longueur et de 0,5 m de largeur dont la rugosité

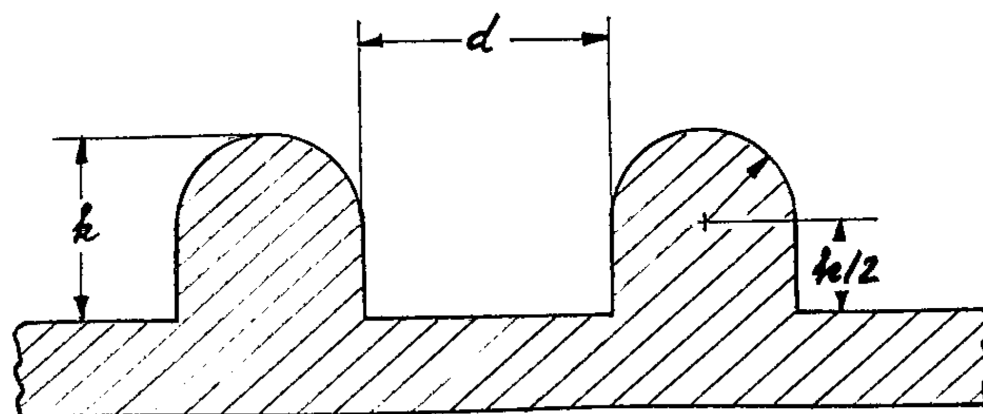


Fig. 1.

était réalisée initialement par des traverses de section carrée perpendiculaires à la direction de l'écoulement ([4]). On a ensuite rabattu les angles de ces traverses de façon à les faire se terminer par un demi-cercle (*fig.* 1). La hauteur, k, et l'écartement, d, des traverses, sont respectivement de 4 et de 12,7 mm. Nous avons montré que la loi de paroi (1) reste encore applicable dans le cas des plaques rugueuses à condition de prendre, comme origine des ordonnées y, une surface de référence qui se situe au-dessous et à une certaine distance de la tête de la rugosité ([4]). Dans ce cas, en désignant par $z = y + \varepsilon$ la nouvelle ordonnée, l'équation (1) est remplacée par

$$\frac{u}{u_f} = 5{,}6 \log_{10} \frac{z u_f}{\nu} + 5{,}2 - \frac{\Delta u}{u_f}, \quad (2)$$

où $\Delta u/u_f$, qui marque l'effet de la rugosité, est une fonction unique du nombre sans dimensions $k u_f/\nu$.

2. Pour étudier l'influence du gradient de pression, la plaque a été inclinée par rapport à la vitesse à l'infini amont. Le gradient de pression

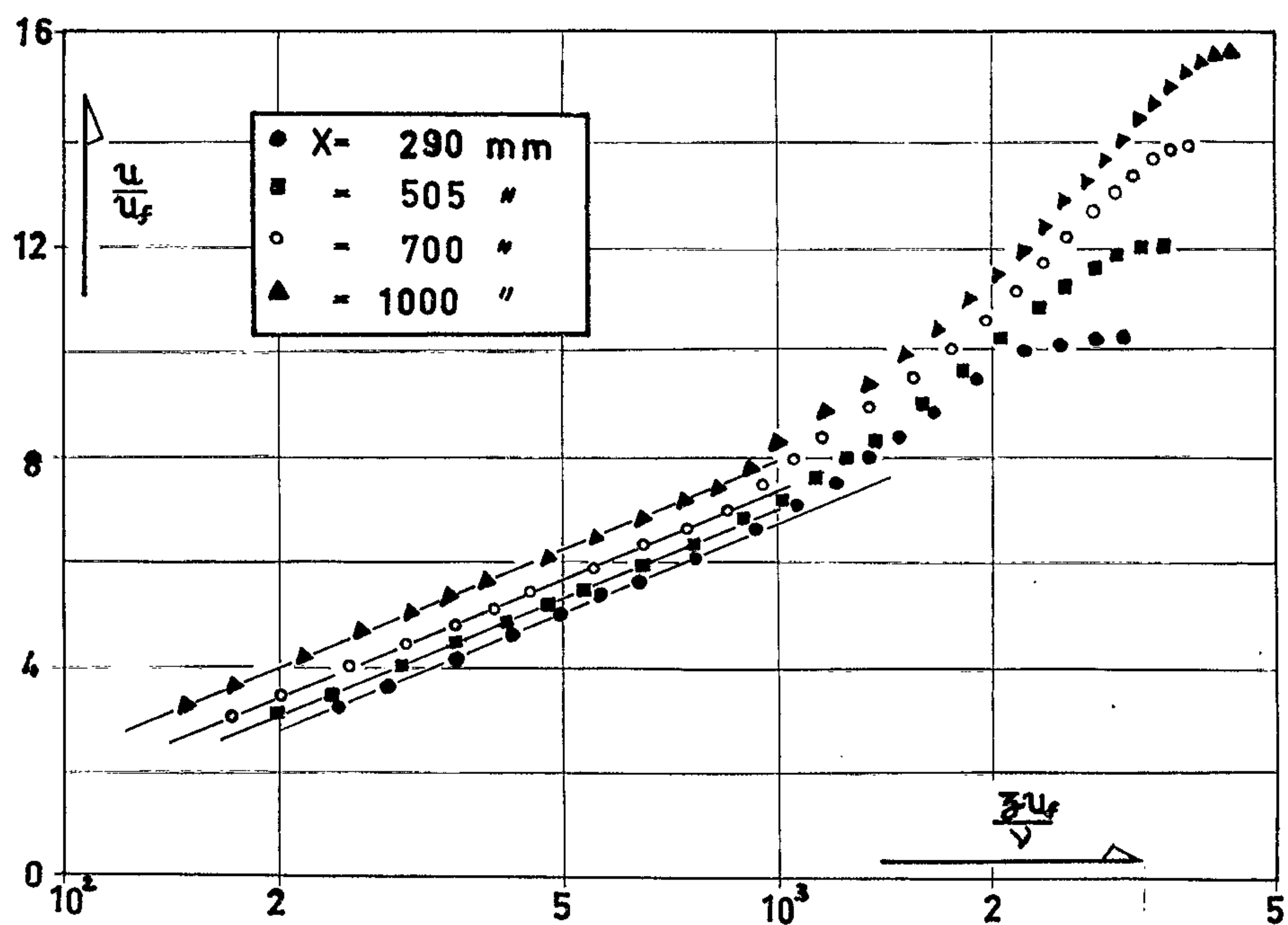


Fig. 2.

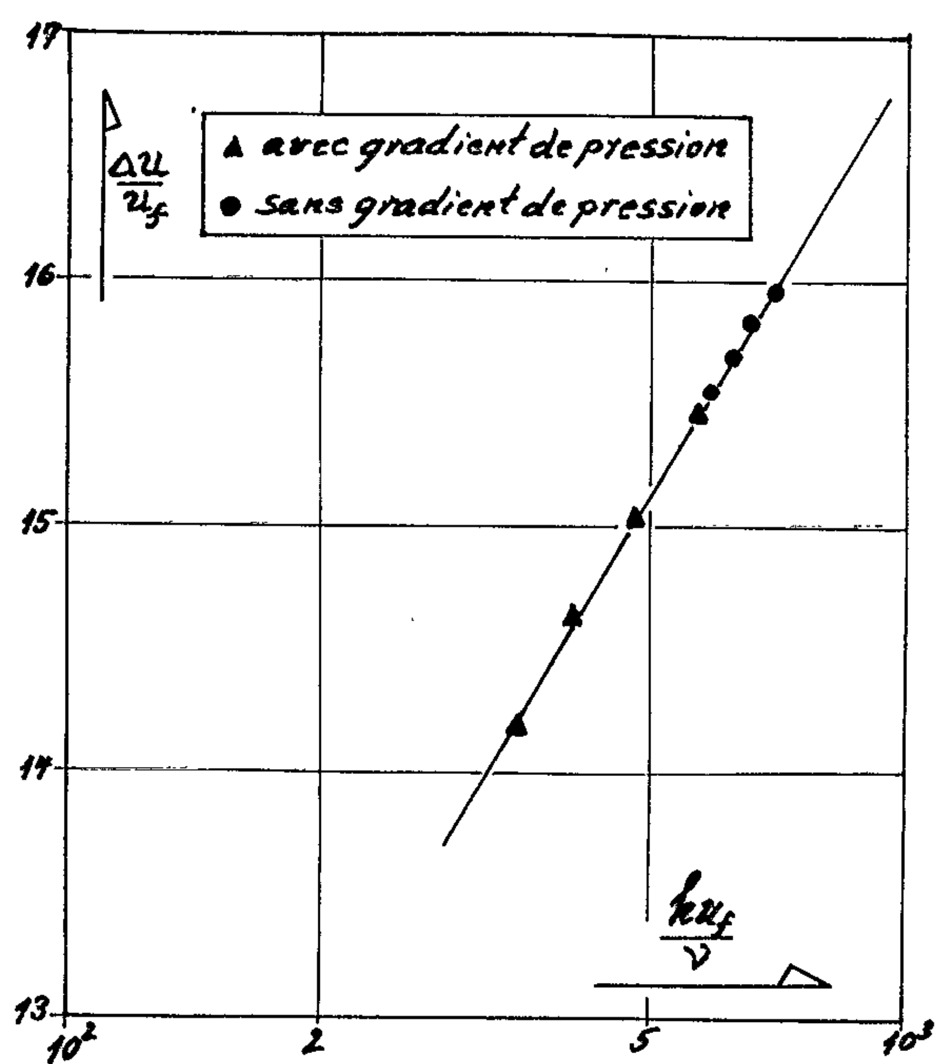


Fig. 3.

ainsi obtenu n'était pas très important, mais une inclinaison plus forte risquait de provoquer un décollement.

Les profils des vitesses ont été tracés, à partir du sommet des rugosités, pour quatre abscisses différentes. Si u_e est la vitesse à la frontière extérieure de la couche limite, la courbe qui donne la vitesse réduite u/u_e en fonction

du logarithme de l'ordonnée z comprend une partie rectiligne pour $z/\delta < 0,15$ (δ, épaisseur de la couche limite). Nous avons déjà montré, pour la même plaque, sans gradient de pression, que la valeur de ε est indépendante du nombre de Reynolds $u_e x/\nu$. Sa valeur ($\varepsilon = 1,5$ mm) reste inchangée, qu'il y ait ou non gradient de pression.

Il est facile de vérifier que la pente de la partie rectiligne du profil des vitesses dans la représentation semi-logarithmique précédente donne directement, à partir de l'équation (2), la valeur de $5,6\sqrt{C_f/2}$, donc la valeur du coefficient de frottement.

Si l'on porte, pour les quatre abscisses étudiées, la vitesse réduite u/u_f en fonction du logarithme de l'ordonnée réduite zu_f/ν (*fig.* 2), on trouve que l'équation (2) est bien vérifiée, le rapport $\Delta u/u_f$ étant différent pour les diverses abscisses (tableau I).

TABLEAU I.

x (mm).	u_e (m/s).	$5,6\sqrt{\frac{C_f}{2}}$.	$\frac{ku_f}{\nu}$.	$\frac{\Delta u}{u_f}$.
290	22,05	0,545	571	15,45
505	21,65	0,466	480	15,03
700	21,10	0,402	405	14,63
1 000	20,45	0,358	348	14,17

En portant le rapport $\Delta u/u_f$ en fonction du logarithme du nombre sans dimensions ku_f/ν (*fig.* 3), les points se groupent sur une droite, donnée par la relation

$$\frac{\Delta u}{u_f} = 5,6 \log_{10} \frac{ku_f}{\nu} + A, \qquad (3)$$

où A est une constante, caractéristique d'une certaine forme de rugosité et indépendante du gradient de pression.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) H. LUDWIEG et W. TILLMANN, *Investigations of the wall-shearing stress in turbulent boundary layers* (*N. A. C. A.*, TM 1285, 1950).

(2) E. A. BRUN et H. PLUM, *Étude expérimentale d'une couche limite le long d'une plaque rugueuse* (*J. Rech. C. N. R. S.*, n° 53, décembre 1960).

(3) J. DOENECKE, *Contribution à l'étude de la convection forcée turbulente le long de plaques rugueuses* (*Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, juin 1963).

(4) D. BETTERMANN, *Contribution à l'étude de la couche limite turbulente le long de plaques rugueuses* (*Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, juin 1965).

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S.,
4 ter, route des Gardes, Meudon, Hauts-de-Seine.*)

AUTOMATIQUE. — *Critère de stabilité des systèmes échantillonnés non linéaires par rapport aux conditions initiales.* Note (*) de MM. **S. Wegrzyn** et **Pierre Vidal**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs mettent en évidence la nécessité d'établir une distinction entre les domaines de stabilité des systèmes discrets non linéaires, d'une part par rapport aux valeurs des variables, et d'autre part par rapport aux conditions initiales.
La méthode proposée permet de lever une importante restriction relative à l'utilisation pratique de la deuxième méthode de Ljapunov pour l'étude de la stabilité des systèmes non linéaires échantillonnés.

1. Introduction. — Lors de l'étude de la stabilité des systèmes échantillonnés non linéaires il est nécessaire de faire une distinction entre les conditions de stabilité, par rapport aux valeurs des variables, et les conditions de stabilité par rapport aux conditions initiales.

Les conditions de stabilité obtenues directement, par exemple à l'aide de la deuxième méthode de Ljapunov, sont en général relatives aux valeurs des variables. Dans l'hyperespace de ces variables elles définissent un hypervolume L. Ces conditions assurent la stabilité du système, si pendant tout le régime transitoire, aucune des variables ne quitte l'hypervolume L.

Ce résultat est difficilement applicable en pratique, car il n'est pas facile de prévoir le régime transitoire; seules les conditions initiales sont en général connues. Il est préférable de déduire, d'après l'hypervolume L et le type d'équation régissant le système, un hypervolume D garantissant la stabilité lorsque les conditions initiales appartiennent à cet hypervolume.

Ce problème difficile, déjà signalé dans la littérature technique, a été abordé uniquement dans des cas particuliers [(1), (2)]. Nous en proposons une solution dans le cas le plus général.

2. Hypervolume des conditions initiales. — Soit l'équation non linéaire, d'ordre m, aux différences finies :

$$x_{n+m} = f(x_{n+m-1}, x_{n+m-2}, \dots, x_n, n). \quad (1)$$

Admettons l'existence d'un point d'équilibre défini par

$$x_{n+m-1} = \dots = x_n = 0. \quad (2)$$

Ce point est ramené par un changement de variable à l'origine des coordonnées.

L'étude de la stabilité du système échantillonné non linéaire, décrit par l'équation (1) au moyen de la deuxième méthode de Ljapunov, permet de déterminer les conditions que doivent remplir les variables $x_n, \dots, x_{n+m-1}$ afin d'assurer la stabilité asymptotique du système. Ces conditions définissent, dans l'hyperespace à n dimensions des variables, un hypervolume L.

Afin de trouver un hypervolume D de stabilité globale par rapport aux conditions initiales $x_0, \ldots, x_{m-1}$, on étudie un ensemble d'hypervolumes $D_i (i = 0, \ldots, m-1)$ caractérisé par les propriétés suivantes :

a. L'hypervolume D_i appartient à l'hypervolume L.

b. Chaque point P_i $(x_i, x_{i+1}, \ldots, x_{i+m-1})$ de l'hypervolume D_i est transformé d'après l'équation (1) en un point P_{i+1} $(x_{i+1}, \ldots, x_{i+m-1}, f(x_i, \ldots, x_{i+m-1}))$ de l'hypervolume D_{i+1}.

c. L'origine des coordonnées est contenue dans les hypervolumes D_i, et demeure inchangée lors des transformations faisant correspondre à l'hypervolume D_i, l'hypervolume D_{i+1}.

d. Les hypervolumes D_i sont contenus dans l'hypervolume D_0.

Critère. — L'hypervolume D_0 maximal, dénommé D, obtenu par cette méthode, et contenu dans l'hypervolume L, définit l'hypervolume des conditions initiales suffisant à garantir la stabilité asymptotique du système.

Pendant tout le régime transitoire (à partir des conditions initiales jusqu'à l'état d'équilibre) aucune des variables ne sort de l'hypervolume D, donc de l'hypervolume L.

Remarque. — Il faut souligner que ce critère est un critère suffisant, mais non nécessaire, et que le choix de l'hypervolume D est arbitraire (hypersphère, hypercube, etc.).

3. Exemples d'application. — *Exemple* 1. — Soit l'équation non linéaire suivante :

$$x_{n+2} + 0,5\, x_{n+1} + \frac{\sqrt{6}}{6}(0,528\, x_n + 0,858\, x_{n+1})\, x_n = 0. \quad (3)$$

Les auteurs ont précédemment proposé [3] pour l'équation non linéaire d'ordre m :

$$x_{n+m} + f_1 x_{n+m-1} + \ldots + f_m x_n = 0, \quad (4)$$

$f_1, \ldots, f_m$, coefficients non linéaires fonctions de $x_{n+m-1}, \ldots, x_n$ et de n la condition suivante de stabilité asymptotique

$$1 - \sum_{i=1}^{m} |f_i| > 0. \quad (5)$$

Cette condition appliquée à l'équation (3) s'écrit

$$|0,528\, x_n + 0,858\, x_{n+1}| < \frac{\sqrt{6}}{2}. \quad (6)$$

Elle définit dans le plan de phase discret (x_n, x_{n+1}) un domaine L, sous forme de bande (*fig.* 1).

Cherchons un domaine D_0 de la forme

$$\left\{ \begin{array}{l} |x_n| < a \\ |x_{n+1}| < b \end{array} \right\} \text{ a et b indéterminés.} \quad (7)$$

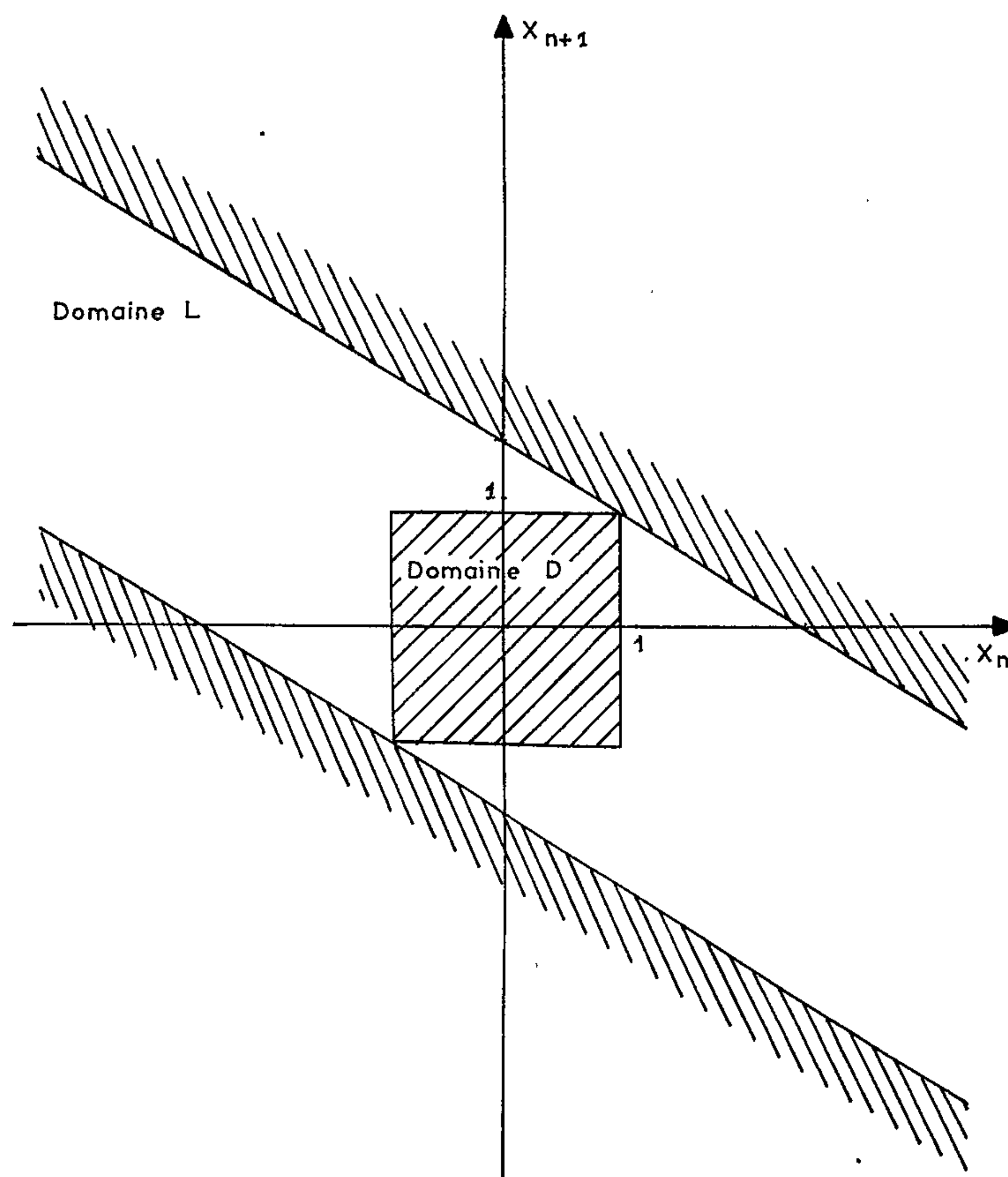
Le domaine D_1 est défini au moyen des inégalités

$$(8)\quad \begin{cases} |x_{n+1}| < b, \\ |x_{m+2}| < \frac{b}{2} + \frac{\sqrt{6}}{6}(0{,}528\,a + 0{,}858\,b)\,a. \end{cases}$$

Le domaine D_1 sera plus petit que le domaine D_0, qui sera lui-même intérieur au domaine L si

$$(9)\quad \begin{cases} a > b, \\ \frac{b}{2} > \frac{\sqrt{6}}{6}(0{,}528\,a + 0{,}858\,b)\,a, \\ \frac{\sqrt{6}}{2} > 0{,}528\,a + 0{,}858\,b. \end{cases}$$

Le domaine D_0 le plus grand, satisfaisant les inégalités (9), est un carré dont le demi-côté a pour valeur $a = \sqrt{6}/2{,}772$.



Ce domaine D, des conditions initiales, est représenté sur la figure.

Exemple 2. — Considérons l'équation

$$(10)\quad x_{n+m} - \sum_{i=0}^{m-1} x_{n+i}^2 = 0.$$

La solution de cette équation est stable asymptotiquement, si à tout instant la condition de stabilité (11) est remplie :

$$(11)\qquad 1-\sum_{i=0}^{m-1} x_{n+i}^2 > 0.$$

Le volume L est une hypersphère, centrée à l'origine, de rayon unité. Cherchons un hypervolume D, cubique, défini par

$$(12)\qquad |x_{n+i}| < a, \quad \text{avec} \quad i = 0, \ldots, m-1.$$

Il est facile de démontrer que l'hypervolume D_0, contenant tous les hypervolumes $D_1, \ldots, D_{m-1}$, doit être tel que $a < 1/\sqrt{m}$. Cette condition satisfait également l'inégalité (11).

L'hypervolume des conditions initiales est le plus grand hypercube (arête de longueur $2a = 2/\sqrt{m}$), contenu dans l'hypersphère de rayon unité.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) J. C. Gille et S. Wegrzyn, *Automatisme*, 9, n° 2, 1964.
(2) N. G. Chetaev, *Ustoichivost dvizheniya*, Gostekhizdat, 1946.
(3) S. Wegryzn et P. Vidal, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2781.

(S. W. : *Chaire de Théorie des Régulations, École Polytechnique de Silésie, ul Katowicka 10, Gliwice, Pologne*
P. V. : *Faculté des Sciences de Lille, 14, boulevard Louis-XIV, Lille, Nord.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Problème de renormalisation abstrait.* Note (*) de M. **Katsuhiko Sekine**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le problème de renormalisation en théorie quantique des champs est formulé d'une façon abstraite. A l'aide de la récente théorie des pseudo-résolvants, il est montré que, sous certaines conditions précisées dans la Note, on peut poser une nouvelle équation bien définie et donnant directement le résultat fini renormalisé.

1. Depuis longtemps, il est bien connu que la théorie quantique des champs, dans sa forme actuelle, n'est pas totalement exempte de difficultés, notamment de principe. Quand on calcule une grandeur physique observable dont la valeur doit de toute façon être finie, on trouve un résultat infini. C'est ce qu'on appelle la difficulté de divergence.

La méthode de renormalisation a été proposée pour échapper à cette difficulté. On a des intégrales divergentes dont la variable est la quantité de mouvement $\vec{k}$ des particules intervenant dans le processus à calculer. On introduit *ad hoc* une constante finie K, dite « cut-off », pour limiter le domaine d'intégration à un domaine fini : $|\vec{k}| \leq K$. D'ailleurs, dans le système d'équations dont on part, figurent des constantes données dites non renormalisées, soit m_0. On considère m_0 comme fonction de K, soit $m_0(K)$, qui tend vers l'infini avec $K \to \infty$ de telle façon que cette infinité compense justement la contribution des intégrales divergentes rencontrées. C'est ainsi qu'on obtient des résultats finis pour les grandeurs physiques observables.

2. Nous nous proposons de formuler la situation de façon abstraite.

Soit X un espace de Banach, A_K un opérateur linéaire, en général non borné, de X en lui-même, opérateur dépendant d'un paramètre réel K. L'opérateur A_K est supposé défini pour des valeurs suffisamment grandes de K, et l'on s'intéresse à la limite $K \to \infty$. On considère le problème de Cauchy de l'équation $dx/dt = A_K x$, $x \in X$.

Comme premier pas vers la solution, on construit le résolvant de A_K, soit $R(s; A_K) = (sI - A_K)^{-1}$, s étant une variable complexe, I l'opérateur d'identité.

On suppose ici que $\lim_{K \to \infty} R(s; A_K)$ existe en quelque sens et définit un certain opérateur $R(s)$. D'autre part, quant à A_K lui-même, on ne sait pas si $\lim_{K \to \infty} A_K$ existe. C'est justement la situation rencontrée dans le problème de renormalisation; l'opérateur $R(s)$ s'obtient comme résultat d'une certaine compensation des infinis, alors que dans l'équation du début, c'est-à-dire dans A_K, figurent des fonctions telles que $m_0(K)$ qui croissent indéfiniment avec $K \to \infty$.

A partir de $R(s)$, on déduit tous les résultats finis qui sont à comparer avec l'expérience. Mais alors, de quelle équation s'agit-il ? Notre équation du début est perdue quand le « cut-off » K atteint l'infini.

La question se pose s'il est possible ou non de poser une nouvelle équation qui a comme solution exactement le résultat fini établi plus haut. On croit généralement que c'est impossible. Bien qu'on puisse rendre finis les résultats observables, les constantes infinies apparaissent en revanche dans l'équation fondamentale. On est ainsi incliné à croire qu'une théorie totalement débarrassée de divergences n'existe pas.

La présente Note a pour but de montrer que sous certaines conditions, il est possible de rétablir une équation fondamentale qui manque dans la théorie renormalisée.

3. Dans ce but, nous utiliserons la récente théorie des pseudo-résolvants.

Le pseudo-résolvant $R(s)$ est un opérateur linéaire borné, défini partout dans X, et défini sur un sous-ensemble S du plan complexe de s, satisfaisant à la relation suivante :

$$R(s) - R(s') = (s' - s) R(s) R(s') \quad \text{pour tous } s, s' \in S. \tag{1}$$

De l'équation (1) on déduit immédiatement que tous les $R(s)$ ont un même espace nul N et un même domaine des valeurs Y, indépendamment de s. On a en outre le théorème suivant [1] :

Théorème. — *Soit* $R(s)$ *un pseudo-résolvant. Si* $N = \{0\}$, *alors* $R(s)$ *est un résolvant, c'est-à-dire qu'il existe* A *tel que*

$$R(s) \doteq (sI - A)^{-1}. \tag{2}$$

Nous nous bornons à suivre la démonstration dans ses grandes lignes. La condition $N = \{0\}$ implique la biunivocité de l'application $R(s)$ de X en Y. D'où l'existence de $[R(s)]^{-1}$, application inverse de Y en X. On démontre ensuite, en utilisant la relation (1), que $sI - [R(s)]^{-1}$ ne dépend pas de s, ce qui nous permet de poser

$$A = sI - [R(s)]^{-1}. \tag{3}$$

En tirant $R(s)$, on obtient (2). Q. E. D. L'équation (3) nous fournit le moyen de trouver A à partir de $R(s)$ donné. On y voit aussi que le domaine de définition de A, soit $D[A]$, coïncide avec Y.

On peut maintenant poser l'équation

$$\frac{dx}{dt} = Ax, \qquad x \in D[A], \tag{4}$$

avec A défini par (3). C'est l'équation cherchée. En fait, $R(s)$ est reproduit comme résolvant de A.

En résumé, les conditions pour qu'on puisse poser l'équation (4) sont:

1° $R(s)$ *est un opérateur linéaire borné défini partout dans* X.

2° $R(s)$ *satisfait à l'équation* (1).

3° $R(s)\ x = 0$ *entraîne* $x = 0$.

Il faut ici signaler que toutes ces conditions sont imposées à $R(s)$ et donc directement vérifiables sur $R(s)$ une fois donnée son expression. Il est bien sûr que dans un calcul de renormalisation en théorie quantique des champs, on a une expression déterminée de $R(s)$, soit exacte, soit approchée.

Si, cependant, A_K est connu comme un opérateur borné et si $R(s; A_K) \to R(s)$ est une convergence forte, alors, du théorème de Banach-Steinhaus, il résulte que $R(s)$ est également borné et que $\| R(s; A_K) \| < C$, une constante ne dépendant pas de K. En utilisant ce dernier résultat, on peut obtenir l'équation (1) pour $R(s)$ par un passage à la limite à partir de l'équation correspondante satisfaite par le résolvant $R(s; A_K)$. Ainsi, on peut se dispenser de la vérification de 1° et de 2°. Mais il n'est pas nécessaire du tout qu'on ait $R(s)$ comme opérateur limite des $R(s; A_K)$ au sens de convergence forte.

Étant donné $R(s)$ satisfaisant aux conditions 1°-3°, on peut poser l'équation (4). On définit ainsi une théorie mathématiquement cohérente. Physiquement, il est question seulement d'examiner si les conséquences de cette nouvelle théorie sont en accord avec l'expérience. La méthode de renormalisation, qui consiste à trouver $R(s)$ à partir de A_K, n'était en fin de compte qu'un détour obligé par le fait que l'équation en A_K est la seule existante en théorie quantique des champs actuelle. Maintenant que nous avons une nouvelle équation bien définie, et qui donne directement le résultat renormalisé $R(s)$, nous n'avons plus besoin de l'ancienne qui est de toute façon perdue à la limite $K \to \infty$.

4. D'après le théorème de Hille-Yosida (2), un opérateur linéaire A est le générateur d'un semi-groupe $U(t)$ tel que $\| U(t) \| \leq 1$, et $\lim_{t \to 0+} U(t)x = x$, $\forall x \in X$ [le semi-groupe de contraction de la classe (C_0)], si les deux conditions suivantes sont remplies :

(i) le domaine D[A] est dense dans X;

(ii) le résolvant $R(s; A)$ existe pour s réel > 0 et satisfait à l'inégalité

$$\| R(s; A) \| \leq \frac{1}{s}, \qquad s > 0. \tag{5}$$

Dans le cas où X est un espace hilbertien, il est connu (3) que l'inégalité (5) implique la densité de D[A]. D'autre part, on a montré (4) que si

$$\operatorname{Re}(Ax, x) \leq 0 \qquad \text{pour tout } x \in X, \tag{6}$$

alors (5) a lieu comme conséquence. En combinant ces deux remarques dans notre contexte, on a, pour que A soit le générateur d'un semi-groupe du type spécifié, une quatrième condition :

4° X *est hilbertien, et* A *vérifie* (6).

On sous-entend ici que le résolvant $R(s; A) = R(s)$ existe comme un opérateur borné partout défini dans X. Il faut rappeler que dans le problème

de renormalisation, $R(s)$ est donné primairement; A est construit à partir de $R(s)$ lorsque les conditions 1°-3° imposées à celui-ci sont réalisées.

L'existence d'un semi-groupe $U(t)$ de contraction de la classe (C_0) dont le générateur est A, assure que le problème de Cauchy de notre équation (4) est *bien posé*, c'est-à-dire que le problème admet une et une seule solution, $x(t) = U(t)x_0$, pour $x_0 \in D[A]$, et que la solution dépend continûment de sa valeur initiale. Pour $x_0 \overline{\in} D[A]$, on peut construire une solution généralisée $U(t)x_0$ puisque $U(t)$ est défini partout dans X. Or, $D[A]$ étant dense dans X, tout $x_0 \in X$ peut être approché d'une suite de $x_0^{(n)} \in D[A]$ tendant vers x_0. Les solutions approchées $U(t)x_0^{(n)}$ demeurent à proximité de la solution $U(t)x_0$ au cours du temps. En fait,

$$\| U(t)x_0 - U(t)x_0^{(n)} \| \leq \| x_0 - x_0^{(n)} \|, \qquad t \geq 0.$$

En conclusion, effectivement pour toute donnée initiale, le problème de Cauchy de la nouvelle équation (4) admet une solution unique si les conditions (i)-(ii) du théorème de Hille-Yosida sont réalisées. Dans le cas où X est un espace hilbertien, on n'a à vérifier, à côté des conditions 1°-3° imposées à $R(s)$, que 4°. En vue des applications aux problèmes en théorie quantique des champs, ce qui nous intéresse en particulier est le cas où X est hilbertien et que iA est un opérateur hermitien. Alors, la relation (6) est réalisée avec le signe d'égalité, et le semi-groupe correspondant est semi-groupe d'isométrie, $\| U(t) \| = 1$. Par conséquent, la norme est une intégrale première de l'équation (4). Physiquement, la probabilité se conserve au cours du temps.

L'application de la méthode générale à un problème concret sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) K. Yosida, *Functional Analysis*, Springer, 1965, p. 216.

(2) K. Yosida, *J. Math. Soc. Japan*, 1, 1948, p. 15; E. Hille, *Functional Analysis and Semi-groups*, Amer. Math. Soc. Coll. Publ., 31, 1948, p. 238; 2e éd. avec R. S. Phillips, 1957, p. 363.

(3) C. Foias, *Bull. Soc. math. Fr.*, 85, 1957, p. 263; T. Kato, *Proc. Japan Acad.*, 35, 1959, p. 467.

(4) R. S. Phillips, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 90, 1959, p. 193.

(*Physique mathématique, Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

RELATIVITÉ. — *Théorèmes d'existence pour les équations des milieux élastiques isotropes.* Note (*) de M. **Guy Pichon**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les théorèmes de J. Leray et Y. Ohya sur les systèmes hyperboliques quasi linéaires et non stricts s'appliquent au système qui régit le milieu élastique isotrope.

Notations. — En ce qui concerne les éléments géométriques de la variété V_4 ce seront celles de A. Lichnerowicz ([1]), le système des équations du milieu élastique a été introduit par Synge ([2]) et a été déjà étudié dans une Note précédente ([3]). Les notations concernant les théorèmes que nous appliquons sont celles de J. Leray et Y. Ohya ([4]) avec la seule modification : les indices grecs μ, ν, ... sont remplacés par des indices latins majuscules B, A, ...,

Transformation du système d'équations. — Étant donné une surface (Σ) orientée dans l'espace, d'équation $x^0 = 0$, le problème de Cauchy initial qui se pose est le problème

$$(\mathrm{I}) \quad \begin{cases} 1. & S_{\alpha\beta} - \chi T_{\alpha\beta} = 0, \\ 2. & -u^\sigma \nabla_\sigma T_{\alpha\beta} + u^\sigma \nabla_\sigma (\rho u_\alpha u_\beta) + \lambda \gamma_{\alpha\beta} \nabla_\sigma u^\sigma + \nu(\gamma_\alpha^\sigma \nabla_\sigma u_\beta + \gamma_\beta^\sigma \nabla_\sigma u_\alpha) = 0, \\ 3. & g^{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta = 1; \end{cases}$$

$$(\mathrm{I}') \qquad \left.\begin{matrix} u_\alpha, & g_{\alpha\beta}, & \partial_0 g_{\alpha\beta}, & \rho \\ T_\alpha^\beta, & S_\alpha^0 = \chi T_\alpha^0 & & \end{matrix}\right\} \text{ sur } (\Sigma),$$

les fonctions inconnues étant les potentiels de gravitation $g_{\alpha\beta}$, le tenseur T_α^β, le vecteur u_α, la densité ρ. Nous allons transformer ce système pour le rendre du type de Leray-Ohya. Pour cela nous devons le diagonaliser et montrer qu'on peut choisir la famille d'indices qui déterminera les classes de Gevrey auxquelles appartiendront les solutions.

Posant $F^\rho = g^{\lambda\mu}\Gamma_{\lambda\mu}^\rho$ nous prenons comme système de coordonnées les coordonnées harmoniques associées à (Σ) ([5]).

Le système (I)-(I') est équivalent au système (II)-(II') :

$$(\mathrm{II}) \quad \begin{cases} 1. & A_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta}^{(h)} - \chi\left(T_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} T_\sigma^\sigma\right) = 0, \\ 2. & B_\beta \equiv \nabla_\alpha T_{.\beta}^\alpha = 0, \\ 3. & C_{\alpha\beta} \equiv \text{premier membre de (I)-2} = 0, \\ 4. & u \equiv u^\alpha u_\alpha - 1 = 0; \end{cases}$$

$$(\mathrm{II}') \qquad \{(\mathrm{I}'), \quad F^\rho = 0, \quad \partial_0 F^\rho = 0\} \text{ sur } (\Sigma).$$

Le système (II)-(II′) est équivalent au système (III)-(III′)

$$
\text{(III)}\quad \begin{cases} 1. & u^\sigma \nabla_\sigma A_{\alpha\beta} = 0, \\ 2. & u^\sigma \nabla_\sigma B_\beta = 0, \\ 3. & u^\sigma \nabla_\sigma C^i_\beta = 0, \quad i=(1, 2, 3), \\ 4. & \nabla_\alpha C^\alpha_\beta = 0, \\ 5. & u = 0; \end{cases}
$$

$$
\text{(III')}\quad \{(\text{II}'),\ \partial_0 T^\alpha_{.\beta},\ \partial_{00} g_{\alpha\beta},\ \partial_0 u_\alpha,\ \partial_0 \rho,\ A_{\alpha\beta} = 0,\quad C^\alpha_\beta = 0,\quad B_\beta = 0\}\ \text{sur}\ (\Sigma).
$$

Les conditions supplémentaires que nous imposons aux données de Cauchy pourront toujours être satisfaites par un choix convenable des dérivées par rapport à x^0 qui sont des données de Cauchy et ceci sous la seule hypothèse que (Σ) ne soit pas une variété caractéristique ([3]), ce que nous supposons. La démonstration de l'équivalence de (II)-(II′) et (III)-(III′) s'effectue par le processus classique. Il est évident que toute solution de (II)-(II′) est solution de (III)-(III′). Pour la réciproque considérons par exemple une solution C^α_β de (III)-(III′); (III)-3 entraîne, avec la condition initiale $C^i_\beta = 0$, $C^i_\beta = 0$ partout [dans un voisinage de (Σ)]; (III)-4 conduit alors à

$$
\partial_0 C^0_\beta + \Gamma^\alpha_{\alpha 0} C^0_\beta - \Gamma^\rho_{0\beta} C^0_\rho = 0
$$

et grâce à (III′) nous avons encore $C^0_\beta = 0$ partout.

Notation. — Pour indiquer qu'une expression f renferme les dérivées de $g_{\alpha\beta}$ jusqu'à un ordre au plus égal à p nous écrivons $f(pg)$. La notation $f(p_1 g, p_2 T, p_3 u, p_4 \rho)$ est alors évidente.

Explicitons (III)-4 compte tenu de (II), il vient

$$
\begin{aligned}
&[(\lambda+\nu)\gamma^\alpha_\beta + \rho u^\sigma u_\beta]\nabla_\sigma \nabla_\alpha u^\alpha + [\nu\gamma^{\alpha\sigma} + \rho u^\sigma u^\alpha]\nabla_\sigma \nabla_\alpha u_\beta + \nabla_\sigma u_\beta \Psi^\sigma(1g, 1u, 1\rho) \\
&\quad + u_\beta[u^\sigma u^\alpha \nabla_\sigma \nabla_\alpha \rho + \Phi(1g, 1u, 1\rho)] - \nabla_\alpha u^\sigma \nabla_\sigma T^\alpha_{.\beta} + \Theta_\beta(0g, 0T, 0u, 0\rho) = 0.
\end{aligned}
$$

Dans Ψ^σ les dérivées de ρ n'interviennent que dans l'expression $u^\sigma \partial_\sigma \rho$.

Contractons par u^β le premier membre de cette équation sans utiliser le fait que u_α est unitaire en posant $u^\alpha u_\alpha - 1 = u$,

$$
\begin{aligned}
&[-(\lambda+\nu) u^\sigma u + \rho u^\sigma(u+1)]\nabla_\sigma \nabla_\alpha u^\alpha + \tfrac{1}{2}(\nu\gamma^{\alpha\sigma} + \rho u^\sigma u^\alpha)\nabla_\sigma \nabla_\alpha u + \tfrac{1}{2}\Psi^\sigma \partial_\sigma u \\
&\quad + (u+1)[u^\sigma u^\alpha \nabla_\sigma \nabla_\alpha \rho + \Phi] - \nabla_\alpha u^\sigma \nabla_\sigma T^\alpha_{.\beta} u^\beta + K(1g, 0T, 1u, 0\rho) = 0.
\end{aligned}
$$

Considérons alors les deux équations :

$$
\text{(IV)}\quad \begin{cases} 5. & (u+1)[u^\sigma u^\alpha \nabla_\sigma \nabla_\alpha \rho + \Phi + \rho u^\sigma \nabla^\sigma \nabla_\alpha u^\alpha] - \nabla_\alpha u^\sigma \nabla_\sigma T^\alpha_{.\beta} u^\beta + K = 0, \\ 5'. & \tfrac{1}{2}(\nu\gamma^{\alpha\sigma} + \rho u^\sigma u^\alpha)\nabla_\sigma \nabla_\alpha u + \tfrac{1}{2}\Psi^\sigma \partial_\sigma u - u(\lambda+\nu) u^\sigma \nabla_\sigma \nabla_\alpha u^\alpha = 0. \end{cases}
$$

Nous voyons que nous pouvons remplacer dans (III) l'équation (III)-5 par l'équation (IV)-5 à condition d'imposer aux données de Cauchy : $u^\alpha u_\alpha = 1$, $\partial_0(u^\alpha u_\alpha) = 0$. Il en résultera en effet que $u = u^\alpha u_\alpha - 1$ satisfera

à l'équation linéaire homogène hyperbolique stricte (IV)-5' et qu'on aura ainsi $u^\alpha u_\alpha = 1$ partout.

Le système (III)-(III') est alors équivalent au système (IV)-(IV')

$$(\mathrm{IV})\begin{cases} 1.\quad u^\sigma \nabla_\sigma A_{\alpha\beta} \equiv -\frac{1}{2} u^\sigma g^{\rho\mu} \partial_{\sigma\rho\mu} g_{\alpha\beta} + (2g, 1u, 1\rho) = 0, \\ 2.\quad u^\sigma \nabla_\sigma B_\beta \equiv u^\sigma \partial_{\sigma 0} T^0_\beta + (2g, 1T^0_\beta, 2u, 2\rho) = 0. \\ 3.\quad u^\sigma \nabla_\sigma C^i_\beta \equiv u^\sigma u^\alpha \partial_{\sigma\alpha} T^i_\beta + (2g, 1T^0_\beta, 1T^i_\beta, 2u, 2\rho) = 0, \\ 4.\quad L_\beta \equiv (\lambda+\nu)\gamma^\sigma_\beta \nabla_\sigma \nabla_\alpha u^\alpha + (\nu\gamma^{\alpha\sigma} + \rho u^\alpha u^\sigma)\nabla_\sigma \nabla_\alpha u_\beta + \Psi^\sigma \nabla_\sigma u_\beta \\ \qquad + \frac{u_\beta}{u^\alpha u_\alpha}[-K + \nabla_\alpha u^\sigma \nabla_\sigma T^\alpha_{.\rho} u^\rho] - \nabla_\alpha u^\sigma \nabla_\sigma T^\alpha_{.\beta} + \Theta_\beta = 0, \\ 5.\quad D \equiv (\mathrm{IV})\text{-}5; \end{cases}$$

$$(\mathrm{IV'})\qquad \{(\mathrm{III'}),\quad u^\alpha u_\alpha = 1,\quad \partial_0(u^\alpha u_\alpha) = 0\}\quad \text{sur } (\Sigma).$$

Pour achever la diagonalisation nous introduisons l'inconnue supplémentaire $\theta = \nabla_\alpha u^\alpha$. Prenant la dérivée contractée du premier membre de (IV)-4, il vient

$$(\mathrm{V})\qquad 6.\quad [(\lambda+2\nu)\gamma^{\alpha\sigma} + \rho u^\sigma u^\alpha]\nabla_\sigma \nabla_\alpha \theta + (2g, 1T, 2u, 2\rho) = 0.$$

Le système (IV)-(IV') est alors équivalent au système

$$(\mathrm{V})\begin{cases} (\mathrm{V})\text{-}1\text{-}2\text{-}3 \equiv (\mathrm{IV})\text{-}1\text{-}2\text{-}3, \\ 4.\quad L_\beta \equiv (\nu\gamma^{\alpha\sigma} + \rho u^\sigma u^\alpha)\nabla_\sigma \nabla_\alpha u_\beta + (1g, 1T, 1u, 1\rho, 1\theta) = 0, \\ 5.\quad D \equiv u^\sigma u^\alpha \nabla_\sigma \nabla_\alpha \rho + (1g, 1T, 1u, 1\rho, 1\theta) = 0, \\ 6.\quad E \equiv [(\lambda+2\nu)\gamma^{\alpha\sigma} + \rho u^\sigma u^\alpha]\nabla_\sigma \nabla_\alpha \theta + (2g, 1T, 2u, 2\rho) = 0; \end{cases}$$

$$(\mathrm{V'})\qquad \{(\mathrm{IV'}),\quad \theta = \nabla_\alpha u^\alpha,\quad \partial_0 \theta = \partial_0(\nabla_\alpha u^\alpha)\}\quad \text{sur } (\Sigma).$$

Les inconnues se répartissent en six groupes : les $g_{\alpha\beta}$, les T^0_β, les T^i_β, les u_β, ρ et θ auxquels nous affectons respectivement les numéros 1, ..., 6. Le système (V) bien que diagonalisé n'est pas encore du type cherché, mais nous pouvons obtenir un système de Leray-Ohya en appliquant l'opérateur $u^\sigma \nabla_\sigma$ aux équations (V)-1, (V)-4, (V)-5 et l'opérateur $u^\sigma(\nu\gamma^{\alpha\beta} + \rho u^\alpha u^\beta)\nabla_\sigma \nabla_\alpha \nabla_\beta$ à l'équation (V)-6.

Compte tenu de (V) on obtient alors le système (VI)-(VI') équivalent:

$$(\mathrm{VI})\begin{cases} 1.\quad -\frac{1}{2} u^\sigma u^\nu g^{\lambda\mu} \partial_{\sigma\nu\lambda\mu} g_{\alpha\beta} + (3g, 2u, 2\rho) = 0, \\ 2.\quad u^\sigma \partial_{\sigma 0} T^0_\beta + (2g, 1T^0_\beta, 2u, 2\rho) = 0, \\ 3.\quad u^\sigma u^\alpha \partial_{\sigma\alpha} T^i_\beta + (2g, 1T, 2u, 2\rho) = 0, \\ 4.\quad u^\sigma(\nu\gamma^{\lambda\mu} + \rho u^\lambda u^\mu)\partial_{\sigma\lambda\mu} u_\beta + (3g, 1T, 2u, 2\rho, 2\theta) = 0, \\ 5.\quad u^\sigma u^\lambda u^\mu \partial_{\sigma\lambda\mu} \rho + (3g, 1T, 2u, 2\rho, 2\theta) = 0, \\ 6.\quad u^\sigma(\nu\gamma^{\lambda\mu} + \rho u^\lambda u^\mu)((\lambda+2\nu)\gamma^{\alpha\beta} + \rho u^\alpha u^\beta)\partial_{\sigma\lambda\mu\alpha\beta}\theta + (5g, 3T, 3u, 4\rho, 4\theta) = 0; \end{cases}$$

$$(\mathrm{VI'})\quad \left.\begin{matrix} (\mathrm{V'}), & \partial_{000} g_{\alpha\beta}, & \partial_{00} u_\beta, & \partial_{00}\rho, & \partial_{00}\theta, & \partial_{000}\theta, \partial_{0000}\theta, & \\ u^\sigma \nabla_\sigma A_{\alpha\beta} = 0, & L_\beta = 0, & D = 0, & E = 0, & \partial_0 E = 0, & \partial_{00} E = 0 \end{matrix}\right\}\ \text{sur } (\Sigma).$$

Application des théorèmes de Leray. — Désignons par b^{AB} l'ordre maximal de dérivation de l'inconnue de numéro B dans les coefficients de l'équation A (A, B = 1, ..., 6) et par d^A le degré de l'opérateur a^A. (Quand l'inconnue B ne figure pas dans l'équation A, b^{AB} peut être pris négatif quelconque.)

Avec les notations de Leray-Ohya nous pouvons prendre

$$p^1 = p^2 = p^3 = 2, \quad p^4 = 1, \quad p^5 = 3, \quad p^6 = 1$$

en supposant $\lambda + \nu \neq 0$, ce qui est le cas général (sinon on prendrait $p^6 = 2$).

Pour pouvoir déterminer les indices n^A, m^A, q^A, il faut et il suffit qu'on ait :

$$b^{AB} \leqq m^B - n^A - p^B + q^B$$

ou encore, puisque $m^B = d^B + n^B$,

$$e^{AB} = b^{AB} - d^B + p^B \leqq n^B - n^A + q^B.$$

La matrice e^{AB} est connue.

Le choix des indices q^A est déterminé par

$$0 \leqq q^A \leqq p^A,$$
$$e^{AB} + e^{BA} \leqq q^A + q^B.$$

Le système ci-dessus est satisfait pour $q^A = p^A - 1$ et pour aucun numéro A on ne peut choisir q^A plus petit sans être ramené au théorème de Cauchy-Kowalewski.

Nous pouvons alors appliquer le théorème d'existence et d'unicité. Le nombre α qui détermine les classes de Gevrey auxquelles appartiendront les solutions ou les données de Cauchy devra vérifier :

$$1 \leqq \alpha \leqq \frac{3}{2}.$$

Puisque la dimension de l'espace des variables est 4 nous pouvons prendre $n^A = p^A + 2$, c'est-à-dire la suite

$$\{ n^A \} = (4, 4, 4, 3, 5, 3)$$

à laquelle correspondra la suite

$$\{ m^A \} = (8, 6, 6, 6, 8, 8).$$

Sous l'hypothèse $(\lambda + 2\nu)/\rho < 1$ et $(\nu/\rho) < 1$, laquelle est toujours réalisée physiquement, le cône caractéristique de l'opérateur $\prod_A a^A$ est le cône de lumière. Le théorème du domaine d'influence peut alors s'appliquer, ce domaine étant déterminé par le cône de lumière.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(2) Synge, *Math. Z.*, 72, 1959, p. 82.

(3) G. Pichon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3299.

(4) J. Leray et Y. Ohya, *Équations et systèmes non linéaires hyperboliques non stricts*, Séminaire Collège de France, 2, 1964-1965, p. 16-76.

(5) Y. Choquet-Bruhat, *Bull. Soc. math. Fr.*, 86, 1958, p. 155.

(77, *avenue Joliot-Curie, Nanterre, Seine.*)

RELATIVITÉ. — *Sur le comportement asymptotique du champ gravitationnel.* Note (*) de M. **Jean-Bertrand Kammerer**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette étude a pour but de chercher une démonstration du théorème de Peeling lorsque le tenseur de courbure d'un espace-temps de type (I) a une direction à trajectoire géodésique. Nous supposerons le tenseur de Ricci nul, le tenseur métrique et le tenseur de courbure cinq fois continûment dérivables.

Des démonstrations de ce théorème ont été proposées en partant d'autres hypothèses : M. Le dans sa thèse l'a établi pour les espaces-temps de type (II); M. Sachs dans un article publié en 1962 ([1]) a supposé, entre autres, l'espace-temps plat à l'infini et le tenseur métrique développable en série, il avait précédemment utilisé une autre méthode ([2]) utilisant principalement le fait que le tenseur métrique était analytique; nous nous proposons de montrer qu'en partant des mêmes équations, il suffit de supposer le tenseur métrique et le tenseur de courbure cinq fois continûment dérivable.

Soit k^α cette direction à trajectoire géodésique; elle définit une congruence de géodésiques isotropes. Définissons un repère au moyen des vecteurs m^α, q^α, r^α,

$$k^\alpha m_\alpha = 1, \qquad q_\alpha q^\alpha = r_\alpha r^\alpha = -1,$$
$$m_\alpha m^\alpha = k_\alpha k^\alpha = q_\alpha k^\alpha = r_\alpha k^\alpha = q_\alpha m^\alpha = r_\alpha m^\alpha = q^\alpha r^\alpha = 0$$
$$k^\alpha \nabla_\alpha k_\beta = k^\alpha \nabla_\alpha m_\beta = k^\alpha \nabla_\alpha q_\beta = k^\alpha \nabla_\alpha r_\beta = 0,$$

k^α, m^α, t^α sont des fonctions des coordonnées de classe C^5.

Nous poserons :

$$t^\alpha = q^\alpha + i r^\alpha \qquad (i^2 = -1),$$
$$\nabla_\alpha k_\beta = z \bar{t}_\alpha t_\beta + \sigma t_\alpha t_\beta + \Omega k_\alpha t_\beta + \zeta t_\alpha k_\beta + \text{c. c.} + \xi k_\alpha k_\beta,$$
$$\nabla_\alpha t_\beta = \partial\, t_\alpha t_\beta - \bar{\partial}.\bar{t}_\alpha t_\alpha - \alpha t_\alpha k_\beta - \bar{\beta}.\bar{t}_\alpha k_\beta + \ldots.$$

Il vient pour le tenseur conforme :

$$\overset{+}{C}_{\alpha\beta\gamma\delta} = a V_{\alpha\beta} V_{\gamma\delta} + b(V_{\alpha\beta} M_{\gamma\delta} + V_{\gamma\delta} M_{\alpha\beta})$$
$$+ c(M_{\alpha\beta} M_{\gamma\delta} + U_{\alpha\beta} V_{\gamma\delta} + V_{\alpha\beta} U_{\gamma\delta}) + d(U_{\alpha\beta} M_{\gamma\delta} + U_{\gamma\delta} M_{\alpha\beta}).$$

Les identités de Bianchi s'écrivent, puisque le tenseur de Ricci est nul,

$$\nabla_\delta \overset{+}{C}{}^{\alpha\beta\gamma\delta} = 0.$$

Puisque

$$V_{\alpha\beta} = 2 k_{[\alpha} t_{\beta]}, \qquad U_{\alpha\beta} = 2 m_{[\alpha} t_{\beta]}, \qquad M_{\alpha\beta} = 2 k_{[\alpha} m_{\beta]} + 2 \bar{t}_{[\alpha} t_{\beta]}.$$

On obtient :

$$
(\mathrm{I})\quad \left\{
\begin{aligned}
&\partial_\alpha dk^\alpha + 4z d = 0,\\
&\partial_\alpha ck^\alpha + 3zc - \partial_\alpha dt^\alpha + (\bar\delta + \bar\zeta)\, d = 0,\\
&\partial_\alpha bk^\alpha + 2zb - \partial_\alpha ct^\alpha - 2d\bar\beta = 0,\\
&\partial_\alpha ak^\alpha + za - \partial_\alpha bt^\alpha - b(\bar\delta + \bar\zeta) - 3\bar\beta c = 0;
\end{aligned}
\right.
$$

$$
(\mathrm{II})\quad \left\{
\begin{aligned}
&\partial_\alpha d\bar t^\alpha - (4\Omega + \zeta - \delta)\, d - 3c\sigma = 0,\\
&\partial_\alpha dm^\alpha + (2\alpha - \xi + \varepsilon)\, d + \partial_\alpha c\bar t^\alpha - 3\Omega c - 2b\sigma = 0,\\
&\partial_\alpha cm^\alpha + 3\alpha c + \partial_\alpha b\bar t^\alpha + (-2\Omega + \zeta - \delta)\, b - a\sigma + 2\bar\gamma d = 0,\\
&\partial_\alpha bm^\alpha + (4\alpha + \xi - \varepsilon)\, b + \partial_\alpha a\bar t^\alpha + (-\Omega + 2\zeta - 2\delta)\, a + 3\bar\gamma c = 0.
\end{aligned}
\right.
$$

Le système (I) peut être considéré comme un système d'équations différentielles, vis-à-vis du paramètre u des géodésiques où $\partial_\alpha dt^\alpha$, $\partial_\alpha ct^\alpha$, $\partial_\alpha bt^\alpha$ figurent dans les « seconds membres ».

L'existence de solutions communes à (I) et (II) est assurée, car on peut calculer a, b, c, d d'après la relation les définissant ; on remarque qu'ils sont de classe C^3.

On obtient, en posant $z = x + iy$:

$$x'' + 6xx' + 4x^3 = 0, \qquad y' + 2xy = 0, \qquad \sigma' + 2\sigma x = 0,$$

d'où

$$x = \frac{u - \lambda}{(u - \lambda)^2 - \Lambda}, \qquad x = \frac{1}{2u + c}, \quad x = 0.$$

Les quantités $u - \lambda$, A, $2u + c$ se révèlent être des fonctions de classe C^3. Les deux derniers cas conduisent : le premier à une impossibilité, le deuxième à z nul, d'où d nul.

Nous poserons :

$$x = \frac{u}{u^2 - \Lambda}, \qquad \Lambda = \mu^2, \quad u, \quad \Lambda C^3,$$

$$x = x_1 + x_2, \qquad x_1 = \frac{1}{2(u - \mu)}, \qquad x_2 = \frac{1}{2(u + \mu)},$$

d'où

$$\Lambda > 0, \qquad y = y_0(x_1 - x_2), \qquad \sigma = \sigma_0(x_1 - x_2), \qquad 1 + y_0^2 = \sigma_0\bar\sigma_0;$$

$$\Lambda < 0, \qquad y = -iy_0(x_1 - x_2), \qquad \sigma = \sigma_0(x_1 - x_2), \qquad y_0^2 - 1 = \sigma_0\bar\sigma_0;$$

$$\Lambda = 0, \qquad x = \frac{1}{u}, \qquad y = y_0 x^2, \qquad y_0^2 = \sigma_0\bar\sigma_0.$$

Nous obtenons

$$d = d_0(x_1 - x_2)^2\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^{2iy_0}, \qquad d = d_0(x_1 - x_2)^2\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^{2y_0}, \qquad d = d_0 x^4 e^{2iy_0};$$

de même :

$$y_0 = 0, \qquad \zeta = \zeta_0 x + \left(\bar\zeta_0 - \frac{1}{4}\bar d_0\right)\sigma + \frac{1}{8}\left[d_0(x_1 - x_2) + \bar d_0\sigma_0 x\right]\operatorname{Log}\frac{x_1}{x_2};$$

$$y_0 \neq 0, \qquad \zeta = \zeta_0 z + \sigma\bar\zeta_0 + d\,\frac{xy - 5iy^2 - i\sigma\bar\sigma}{16y(\sigma\bar\sigma + 3y^2)} + i\bar d\,\frac{\sigma(x + 2iy)}{16y(\sigma\bar\sigma + 3y^2)}.$$

On obtient des expressions analogues pour δ, Ω, β.

LEMME 1. — *Soit* $f(x^\alpha)$ *une fonction réelle de classe* $C^r (2 \leqq r < 5)$ *vérifiant* $\partial_\alpha f k^\alpha = 1$; *l'expression* $F = \partial_\alpha f t^\alpha$ *peut s'écrire*

$$y_0 = 0, \qquad F = -\bar{\zeta}_0 + F_0 x + \bar{F}_0 \bar{\sigma} - \frac{d_0 \bar{\sigma}_0}{8} \operatorname{Log} \frac{x_1}{x_2}, \qquad F_0 C^{r-1};$$

$$y_0 \neq 0, \qquad F = F_0 z + \bar{F}_0 \bar{\sigma} - \zeta_0 + \frac{i\, d\bar{\sigma} - y\, \bar{d}}{16 y (3y^2 + \sigma\bar{\sigma})}.$$

LEMME 2. — *Soit* $C(x^\alpha)$ *une fonction complexe de classe* $C^r (2 \leqq r < 5)$ *vérifiant* $\partial_\alpha C k^\alpha = 0$; *la quantité* $\Gamma = \partial_\alpha C t^\alpha$ *peut s'écrire*

$$\Gamma = \Gamma_1 x_1 + \Gamma_2 x_2 \qquad (\Gamma_1, \Gamma_2 \text{ cl. } C^{r-1}).$$

LEMME 3. — *Soit l'équation différentielle*

$$y' + N y z = \sum_1^m a_i f_i\left(\frac{u}{\mu}\right),$$

où les f_i *ont des parties principales d'ordre* $m_i (m_i > N + 1$, N *entier*), a_i *et* μ *sont des fonctions constantes le long des géodésiques de classe* $C^r (1 \leqq r)$, *la solution générale a une partie principale, quand u tend vers l'infini, d'ordre* N. *Si r est supérieur ou égal à* 2, $\partial_\alpha y t^\alpha$ *est égal à une expression du type* $\sum_1^N b_i g_i(u/\mu)$, *où les* b_i *sont de classe* C^{r-1} *et les* g_i *ont des parties principales d'ordre* n_i $(n_i \geqq N + 1)$.

Posons

$$v = (x_1 - x_2)\left(\frac{x_1}{x_2}\right)^m, \qquad \text{avec} \quad m = i y_0 \text{ si } A > 0, \qquad m = y_0 \text{ si } A < 0;$$

$$v = x^2 e^{2 x l y_0} \text{ si } A = 0.$$

Nous pouvons écrire

$$y = v^{\frac{N}{2}}\left[c_0 + \sum_1^m c_i h_i\left(\frac{u}{\mu}\right)\right], \qquad \partial_u c_0 = 0, \qquad \partial_u c_i = 0, \qquad h_i\left(\frac{u}{\mu}\right) \to 0 \quad \text{quand } u \to \infty;$$

$$h_i'\left(\frac{u}{\mu}\right) = v^{-\frac{N}{2}} f_i\left(\frac{u}{\mu}\right), \qquad \text{avec} \quad c_i = a_i \mu.$$

Donc $h_i(u/\mu)$ a une partie principale en $1/u$ d'ordre $m_i - N - 1 \geqq 1$; c_i est, par suite, de classe C^r

$$\partial_\alpha y t^\alpha = \frac{N}{2}\left[c_0 + \sum_1^m c_i h_i\left(\frac{u}{\mu}\right)\right] v^{\frac{N}{2}-1} \partial_\alpha v t^\alpha$$
$$+ v^{\frac{N}{2}}\left[\partial_\alpha c_0 t^\alpha + \sum_1^m \partial_\alpha c_i t^\alpha h_i\left(\frac{u}{\mu}\right)\right] + \sum_1^\infty c_i\left(\frac{\partial_\alpha u t^\alpha}{\mu} - \frac{u\, \partial_\alpha \mu t^\alpha}{\mu^2}\right) f_i\left(\frac{u}{\mu}\right).$$

Il reste maintenant à calculer la partie principale de $\partial_\alpha y t^\alpha$ en appliquant les lemmes 1 et 2 et en remarquant que x_1 et x_2 ont des parties principales égales à $1/2u$.

La démonstration résulte de l'application du lemme 3 aux quatre équations du système (I).

THÉORÈME. — *Lorsque le tenseur de courbure a une direction à trajectoire géodésique, que le tenseur de Ricci est nul et que le tenseur métrique et le tenseur de courbure sont de classe* C^3, *les quantités* a, b, c, d *tendent vers zéro, lorsque le paramètre « canonique » des géodésiques* u *tend vers l'infini, et ont des parties principales d'ordre au plus égal respectivement à ceux de* $1/u$, $1/u^2$, $1/u^3$, $1/u^4$.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) SACHS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 270, 1962, p. 103.

(2) SACHS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 264, 1961, p. 309.

(13, *rue de Douai, Paris*, 9e.)

MÉTROLOGIE. — *Détermination de la température de surface d'un corps solide par utilisation d'un couple thermoélectrique en couches minces.* Note (*) de M. **Jean Gouault**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La mesure de la température de surface d'un corps solide s'avère difficile ([1]) car il faut, d'une part que le détecteur de température prenne la température de la zone superficielle avec laquelle il est en contact, d'autre part qu'il apporte le moins possible de perturbation thermique vis-à-vis de cette zone.

Le thermomètre à résistance en couche mince ([2]) qui exige une certaine superficie peut être moins commode d'emploi qu'un thermocouple dont la jonction chaude est formée par deux couches minces de nature différente déposées sur la zone superficielle considérée.

Le choix a porté, pour la constitution du capteur, sur des métaux purs, de préférence à des alliages difficilement reproductibles en composition par évaporation.

Le cuivre et le nickel dont l'évaporation est aisée et dont l'emploi en thermocouple permet de couvrir une gamme de températures s'étendant de 70 à 550°K ont été retenus.

Étude théorique du problème. — Rien ne nous autorise à reprendre globalement pour les valeurs des f. é. m. d'un tel couple celles se rapportant au couple cuivre-nickel massif, car les couches minces ont un comportement thermoélectrique différent de celui à l'état massif.

Ainsi, l'expression de la f. é. m. du couple thermoélectrique de la figure 1 réalisé en partie par des couches minces et dont les liaisons avec la source froide et l'appareil de mesure sont des fils massifs est

$$e_{(\text{mesurée})} = \int_{T_1}^{T'_1} \alpha_{Cu}\, dT + \int_{T'_1}^{T'} \alpha_{Cu^*}\, dT + \int_{T'}^{T'_2} \alpha_{Ni^*}\, dT + \int_{T'_2}^{T''} \alpha_{Ni}\, dT + \int_{T''}^{T_1} \alpha_{Cu}\, dT,$$

$$e_{(\text{mes.})} = \int_{T''}^{T'_1} \alpha_{Cu}\, dT + \int_{T'_1}^{T'} \alpha_{Cu^*}\, dT + \int_{T'}^{T'_2} \alpha_{Ni^*}\, dT + \int_{T'_2}^{T''} \alpha_{Ni}\, dT;$$

α étant le pouvoir thermoélectrique absolu du métal considéré à la température T;

T' et T'', les températures respectives des sources chaude et froide;

T'_1 et T'_2, les températures respectives des zones de contact entre fils et couches.

Ce qui est affecté d'un astérique concerne le métal à l'état de couche mince.

Si couches minces et fils de même nature métallique avaient à toute température le même pouvoir thermoélectrique, la valeur de la f. é. m. correspondant aux mêmes températures T' et T'' des jonctions serait

$$e_{(\text{massif})} = \int_{T''}^{T'_1} \alpha_{Cu}\, dT + \int_{T'_1}^{T'} \alpha_{Cu^*}\, dT + \int_{T'}^{T'_2} \alpha_{Ni}\, dT + \int_{T'_2}^{T''} \alpha_{Ni^*}\, dT = \int_{T'}^{T''} (\alpha_{Ni} - \alpha_{Cu})\, dT.$$

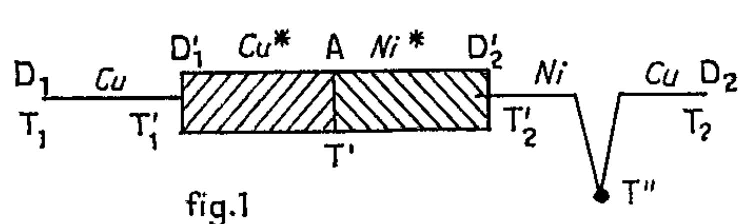
Or, il n'en est pas forcément ainsi et, il s'introduit dans les valeurs des f. é. m. la différence

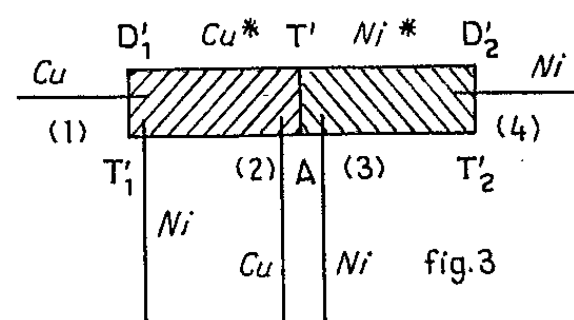
$$e_{(\text{mes.})} - e_{(\text{massif})} = \int_{T'}^{T'_2} (\alpha_{\text{Ni}^*} - \alpha_{\text{Ni}})\, dT - \int_{T'}^{T'_1} (\alpha_{\text{Cu}^*} - \alpha_{\text{Cu}})\, dT$$

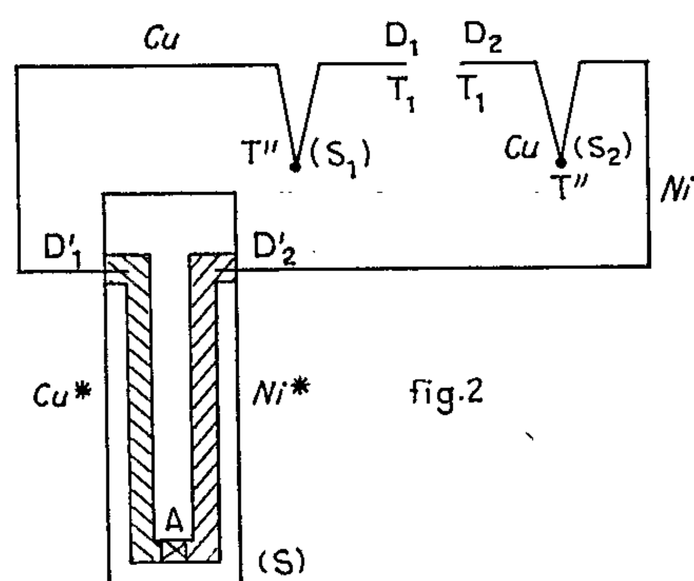
correspondant à une différence $\Delta T'$ de température, $T' + \Delta T'$ étant la température de la jonction chaude (T'' demeurant celle de la jonction froide) qui donnerait à la f. é. m. d'un couple cuivre-nickel entièrement massif la valeur e_{mes}, c'est-à-dire que $\Delta T'$ est donnée par l'équation

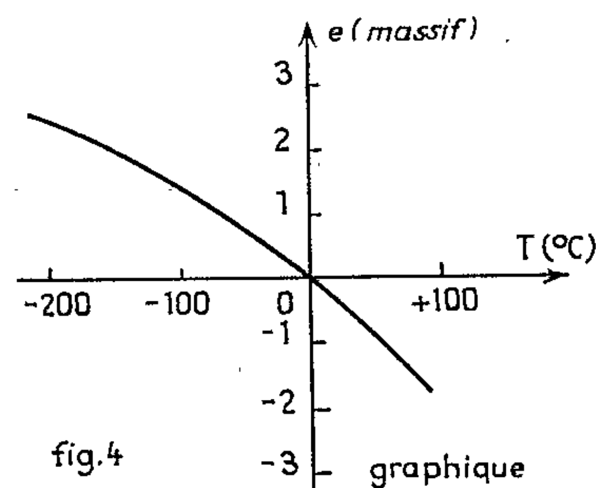
$$-\int_{T'}^{T'+\Delta T'} (\alpha_{\text{Ni}} - \alpha_{\text{Cu}})\, dT = e_{(\text{mes.})} - e_{(\text{massif})}.$$

Cette erreur $\Delta T'$ est d'autant plus petite que, d'une part T'_1 et T'_2 sont voisins de T', d'autre part que $\alpha_{\text{Ni}^*} - \alpha_{\text{Ni}}$ et $\alpha_{\text{Cu}^*} - \alpha_{\text{Cu}}$ ont des valeurs faibles.









La première condition exige pour être satisfaite que D'_1 et D'_2 et A soient dans une zone sensiblement équitherme.

On peut penser que la deuxième condition serait remplie avec des couches de quelques milliers d'angströms bien stabilisées qui se comporteraient du point de vue thermoélectrique comme des métaux massifs et donneraient pour $\alpha_{\text{Ni}^*} - \alpha_{\text{Ni}}$, $\alpha_{\text{Cu}^*} - \alpha_{\text{Cu}}$ des valeurs négligeables.

Vérification expérimentale. — On utilise le dispositif représenté par la figure 2. Une couche de cuivre et une couche de nickel évaporées successivement sur un support en quartz ou en pyrex, dans un « vide » de quelques 10^{-7} mm de mercure, présentent dans la région (A) une zone de recouvrement.

La région (A) constituant la jonction à température variable est plongée avec le support dans un liquide à température T′ (source chaude S).

Les jonctions S_1 et S_2 sont plongées dans une même source froide à température constante T″ (eau en équilibre liquide-solide à la pression de 76 cm de mercure).

Dans ces mêmes sources chaude et froide plongent les soudures d'un thermocouple constitué exclusivement par des fils massifs de cuivre et de nickel.

1° *Lorsque le support est complètement plongé dans le liquide à la température* T′(A, D'_1 et D'_2 étant à la même température T′), on constate que les valeurs des f. é. m. engendrées par chacun des thermocouples lorsque T′ varie de — 200 à 100°C et rapportées sur le graphique sont égales, indépendamment de l'épaisseur des couches de cuivre et de nickel.

Ceci est en accord avec ce qui a été établi précédemment puisque T'_1 et T''_2 étant égaux à T′, $e_{(\text{mes.})}$ doit être égal à $e_{(\text{massif})}$.

Par ailleurs, on constate que pour une même épaisseur des couches et une même température T′, plus le support est incomplètement plongé et plus la différence $e_{(\text{mes.})} - e_{(\text{massif})}$ s'accentue.

2° *Seule la région* (A) *du support est plongée dans le liquide à la température* T′.

Ne recherchant à ce stade qu'une approche du problème, des mesures ont été faites pour T′ = — 196°C (azote liquide) sur des couches dont l'épaisseur était supérieure à 400 Å.

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus pour des couches formées par évaporation à partir de cuivre ou de nickel en fusion dans un creuset de tungstène chauffé par effet Joule dans une enceinte à la pression de 10^{-7} mm de mercure.

Les mesures ont été effectuées en atmosphère d'azote.

TABLEAU I.

Nature du couple.	Épaisseur des couches (Å).	$e_{(\text{mes.})}$ pour T′ = — 196°C et T″ = 0°C (mV).	$e_{(\text{mes.})} - e_{(\text{massif})}$ (mV).
Jonction chaude en couches minces	500	1,02	—1,57
	1000	1,2	—1,39
	1500	1,6	—0,99
Conducteurs massifs	Diamètre des fils : 0,1 mm	2,59	0

Ces résultats montrent que lorsque l'épaisseur augmente la différence $e_{(\text{mes.})} - e_{(\text{massif})}$ diminue, mais qu'elle demeure importante même pour 1500 Å.

Afin de nous rendre compte des parts respectives du cuivre et du nickel dans cette différence, nous avons mesuré pour l'épaisseur 1500 Å

des couches, les diverses f. é. m. correspondant aux montages indiqués par la figure 3.

Les résultats sont consignés dans le tableau II :

(1) e' permet d'obtenir approximativement la température $T'_1 = T'_2$ de D'_1 et D'_2;

(2) e_{Cu} donne $\int_{T'}^{T'_1} (\alpha_{Cu^*} - \alpha_{Cu})\, dT$;

(3) e_{Ni} donne $\int_{T'}^{T'_2} (\alpha_{Ni^*} - \alpha_{Ni})\, dT$;

(4) $e_{(mes.)}$ mesure la f. é. m. exprimée plus haut.

Nous constatons que e_{Cu} intervient pour peu, tandis que e_{Ni} intervient pour l'essentiel.

TABLEAU II.

T' (°C).	e' (mV).	$T'_1 = T'_2$ (°C).	e_{Cu} (mV).	e_{Ni} (mV).	$e_{(mes.)}$ (mV).	$e_{(massif)}$ (mV).	$e_{(mes.)} - e_{(massif)}$ (mV).
−196......	−0,195	10	−0,035	−0,95	1,6	2,59	−0,99
96......	−0,5	20	−0,018	0,34	−1,75	−2,10	0,35
143......	−0,53	29	−0,043	0,54	−2,82	−3,40	0,58

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) G. RIBAUD, *Mesure des températures*, Armand Colin, Paris, 1958, p. 194; M. TERNY, *La mesure des températures*, Dunod, Paris, 1962, p. 265.

(2) THUN, G. CANDLE et PASCIUTTI, *R. S. I.*, 31, n° 34, avril 1960; C. VAUTIER et A. COLOMBANI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4706.

(*Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen et Faculté des Sciences de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan.*)

MÉTROLOGIE. — *Compensation des erreurs d'instabilité de l'appareillage par des mesures successives.* Note (*) de MM. **Mircea Rusu**, **Mircea Andreescu** et **Cornel Nistor**, transmise par M. Horia Hulubei.

Lorsque le régime de fonctionnement d'un appareil au moyen duquel on détermine un spectre en fonction d'un certain paramètre x non fluctuant, présente des fluctuations, si ces dernières n'affectent pas le paramètre x, par rapport auquel la dépendance spectrale est définie, la forme instantanée du spectre expérimental obtenu dans ces conditions est, à l'instant t,

$$\text{(1)} \qquad I(x, t) = \eta(x)[\varphi(t) + 1],$$

où $\eta(x)$ désigne la distribution spectrale réelle et $\varphi(t)$ représente l'influence — indépendante de x — de l'instabilité de l'appareil sur le spectre.

En supposant que la dépendance spectrale est mesurée pour n points du domaine de variation de x, que la durée de chaque mesure est égale à l'intervalle de temps τ et que deux mesures consécutives sont séparées par un intervalle de temps θ; enfin que la valeur de τ ainsi que celle de θ sont constantes, on a obtenu la distribution spectrale moyenne suivante pour N mesures successives du spectre :

$$\text{(2)} \left\{ \begin{array}{l} I(x_K, N, \tau) = \dfrac{1}{N\tau} \displaystyle\sum_{1}^{N}{}_i \int_{[n(i-1)+(K-1)]T}^{[n(i-1)+(K-1)]T+\tau} \eta(x)[\varphi(t) + 1]\, dt = \eta(x_K)[\Phi(N, \tau, K) + 1] \\ \qquad (T = \tau + \theta;\ K = 1, 2, \ldots, n). \end{array} \right.$$

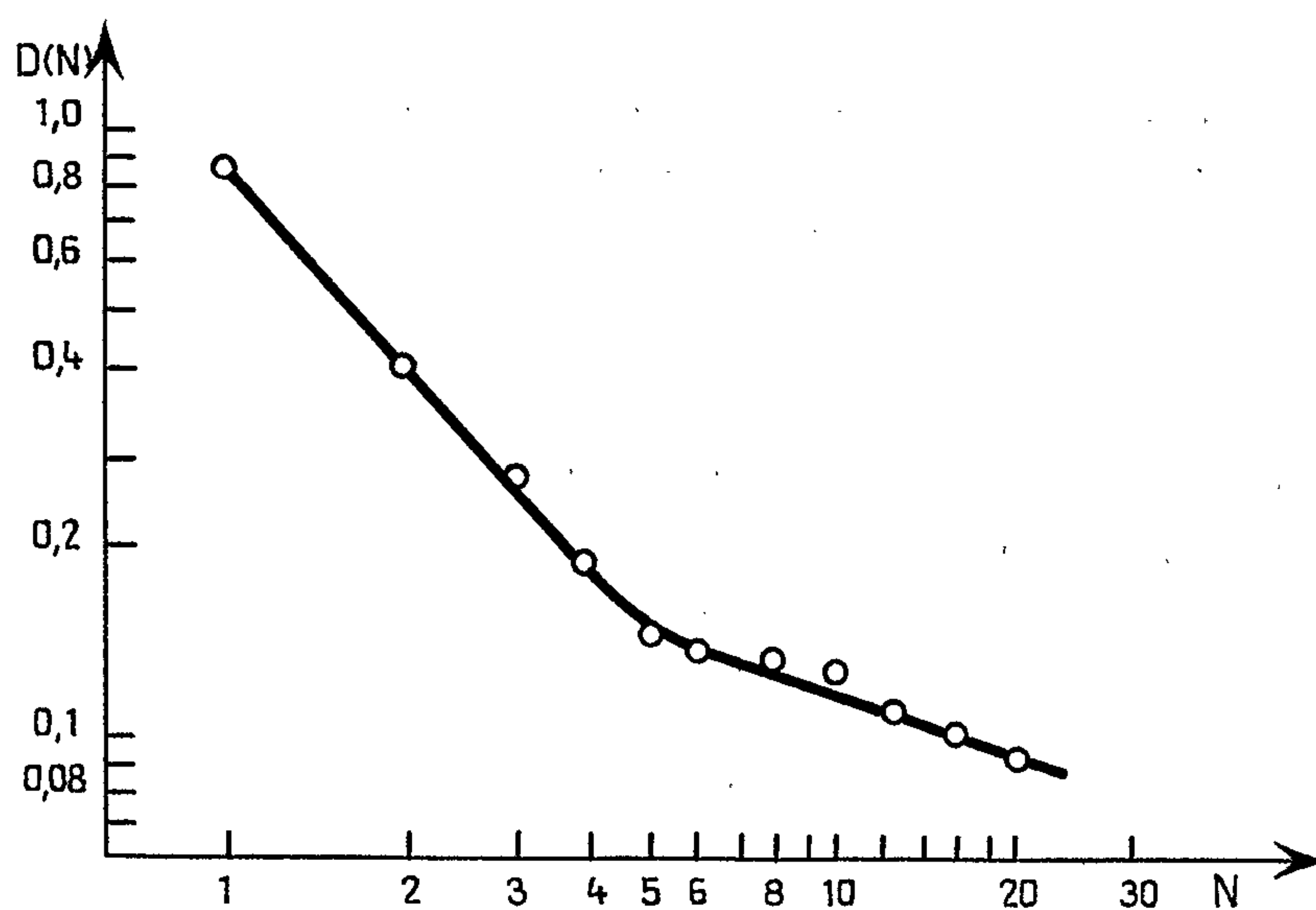
Dans les considérations faites les fluctuations éventuelles de τ et θ ne modifient pas sensiblement les résultats. L'erreur relative moyenne due à l'instabilité de l'appareil (mais non aux déviations systématiques ou statistiques) est $\Phi(N, \tau, K)$.

Supposons que $\varphi(t)$, définie dans un intervalle de temps $[0, M_n T]$ bien plus grand que l'intervalle total des mesures ($M \gg N$) peut être décomposée en série de Fourier, ce qui est toujours possible à condition que les points de discontinuité de $\varphi(t)$ ne constituent qu'un ensemble tout au plus numérable (condition suffisamment élastique au point de vue physique). Dans ce cas, si la forme de la distribution expérimentale nous intéresse, nous devons étudier le maximum de la variation de l'erreur relative moyenne que peut exprimer la relation

$$\text{(3)} \left\{ \begin{array}{l} \max|\Phi(N, \tau, K') - \Phi(N, \tau, K'')| \leq \displaystyle\sum_{1}^{\infty}{}_j |A_{2jM}| B(\omega_{2jM}) + \frac{1}{N} \sum_{1}^{\infty}{}_{l \neq jM} |A_l| B(\omega_l) \\ \qquad (K', K'' = 1, 2, \ldots, n), \end{array} \right.$$

où A_l sont les coefficients du développement en série de Fourier de $\varphi(t)$ dans l'intervalle [o, MnT], $\omega_l = l\pi/\text{MnT}$ et $B(\omega_l)$ sont des coefficients indépendants de $\varphi(t)$. Les deux sommes sont convergentes.

La relation (3) nous permet de déduire que, si les composantes de Fourier, correspondant aux multiples entiers de la fréquence de succession des formations du spectre, ne sont pas prépondérantes, la répétition de la mesure du spectre permettra de diminuer à volonté l'erreur due à l'instabilité.



La dépendance de la variation maximum de l'erreur relative moyenne expérimentale du nombre d'élèvements du Spectre.

Cette conclusion a été illustrée expérimentalement à l'aide d'un spectromètre automatique de Mössbauer, auquel — afin que $\eta(x)$ soit constante — on a enlevé l'absorbant résonnant; si S (K, N) est le nombre des impulsions accumulées dans le $K^{\text{ième}}$ canal pendant N mesures successives du spectre, nous aurons

$$(4)\quad D(N) = \frac{n}{\sum_{1}^{n}{}_{K} S(K, N)} \max |S(K', N) - S(K'', N)| = \max |\Phi(K', N) - \Phi(K'', N)|.$$

La figure 1 représente, à échelle logarithmique, l'une des fonctions D(N) obtenues. La diminution de la pente de la courbe, nous la mettons sur le compte de la contribution à l'erreur du voisinage des fréquences $\omega_j = 2\pi j/n\text{T}$.

(*) Séance du 9 août 1965.

(*Laboratoire de Physique atomique, Université de Bucarest, Roumanie.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Étude expérimentale de l'influence du fluide interstitiel sur les résistances thermiques de contact.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bardon** et **Henri Cordier**, transmise par M. Léopold Escande.

On sait que l'analyse du processus du passage de la chaleur entre solides accolés, conduit, en raison de l'imperfection des surfaces, à envisager deux voies possibles :

— une voie « directe » par les points de contact entre matériaux;

— une voie « indirecte » par le gaz intersticiel.

Les échanges par rayonnement sont presque toujours négligeables.

Afin d'étudier l'importance relative des passages par chacune de ces voies, nous avons entrepris une étude expérimentale de transfert de chaleur entre deux cylindres métalliques accolés et placés successivement dans le vide, dans l'air et dans l'hélium.

Principe du dispositif et mode opératoire. — Nous utilisons le dispositif général classique ([1]), mais les cylindres sont placés dans une enceinte à vide (10^{-4} torr) munie d'un soufflet très souple dont la présence permet à volonté de séparer les cylindres pour un dégazage éventuel ou de les presser l'un contre l'autre à l'aide d'un dispositif extérieur de mise en pression. Le transfert longitudinal de chaleur est réalisé grâce à un chauffage électrique et à un refroidissement par circulation d'eau. La mesure de la répartition longitudinale de température à l'aide de thermocouples permet de définir le saut de température $\Delta\theta$ sur la coupure et la densité de flux de chaleur D, et de calculer ainsi la résistance thermique de contact

$$R = \frac{\Delta\theta}{D}.$$

Le déroulement des opérations de mesure est conditionné par plusieurs servitudes :

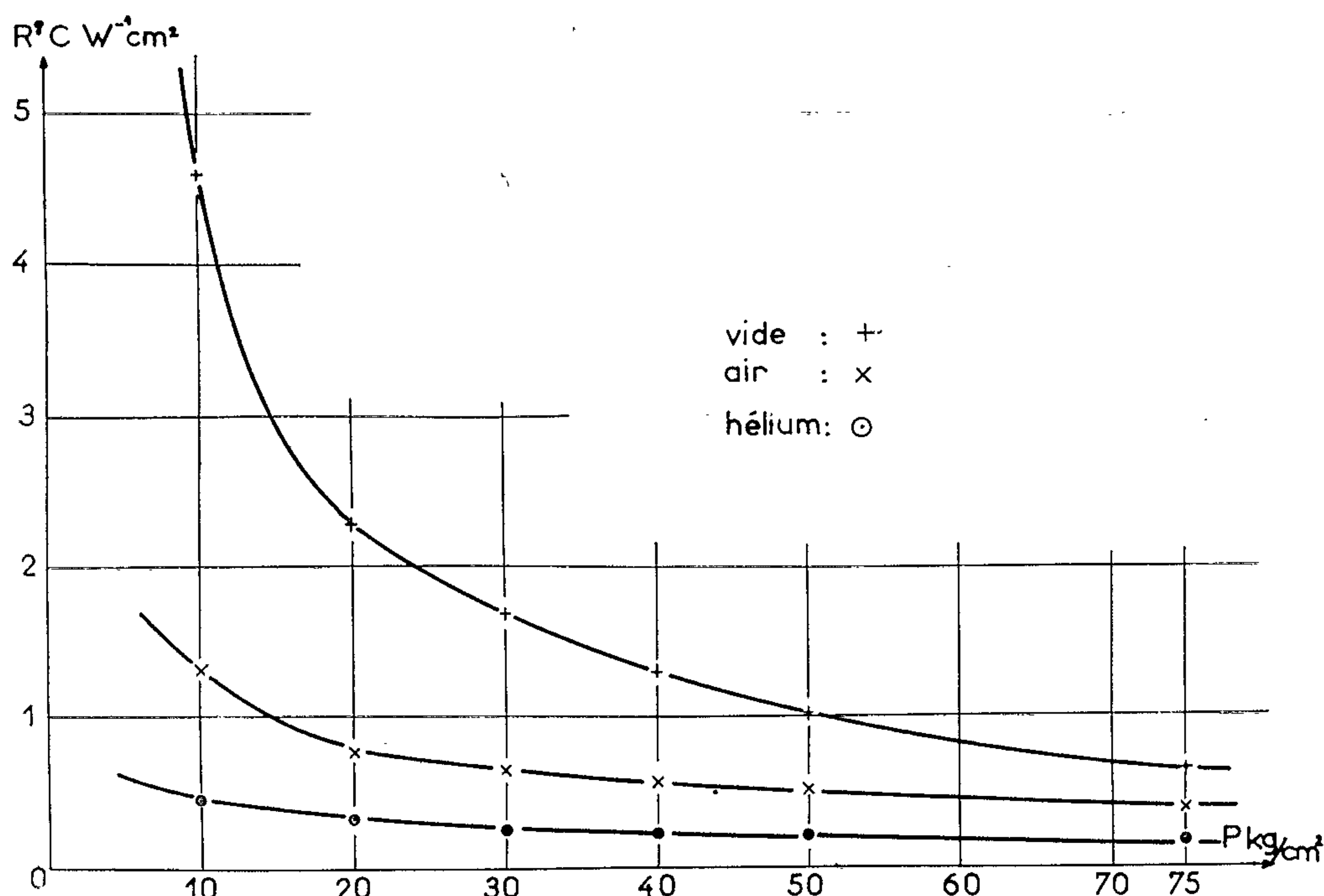
1° La comparaison des résistances dans le vide et pour divers gaz intersticiels n'a de sens que si la géométrie du contact est la même dans tous les cas. Ceci entraîne que les deux cylindres doivent rester accolés au cours des opérations.

2° Les lois générales dégagées par nos prédécesseurs [([2]), ([3]), ([4])] ont montré que R peut prendre plusieurs valeurs pour une même pression de contact selon l'histoire de la coupure. Nous avons choisi de prendre la valeur d'équilibre dite « d'adaptation ». Les premières mesures de R ne pouvaient alors être faites que trois jours après la mise en pression.

3° Nos premières expériences (5) nous avaient montré que des mesures dans le vide ne sont reproductibles que si l'on suit certains critères pour le dégazage des surfaces et que, pour les mesures avec un gaz intersticiel, de longues opérations de rinçage sont nécessaires.

Dans ces conditions une série de mesures dans le vide, l'air et l'hélium pour une pression donnée comportait les opérations suivantes :

— séjour prolongé des pièces dans le vide;



— mise en contact et application de la pression *p* qui sera maintenue jusqu'à la fin;

— mesure de R_{vide} après trois jours de mise en pression;

— introduction de l'air dans l'enceinte, puis mesure de R_{air} après 24 h environ;

— mise sous vide jusqu'à l'obtention de la valeur R_{vide} déjà mesurée;

— introduction de l'hélium et mise sous vide alternées trois ou quatre fois, puis mesure de R_{He} 24 h après la dernière introduction de l'hélium.

Résultats expérimentaux. — Nous donnons à titre d'exemple sur la figure les résultats expérimentaux obtenus avec un couple de métaux acier-laiton pour des pressions apparentes de contact de plus en plus fortes.

La face du cylindre en acier est parfaitement plane et présente un poli optique, la face du cylindre en laiton est rectifiée (hauteur des aspérités de l'ordre de 3 à 5 μ).

Essai d'interprétation des résultats expérimentaux. — On interprète souvent les résultats [(6), (7)] en supposant que la résistance globale R_g de contact se compose de deux résistances en parallèles R_m et R_{gaz} caractéristiques de chacun des passages et telles que :

$$R_m \simeq R_{vide}, \qquad R_{gaz} = \frac{h}{\lambda_{gaz}},$$

h, épaisseur moyenne de l'interstice;
λ_{gaz}, conductivité classique du gaz.

On peut alors calculer à l'aide des valeurs expérimentales (R_{vide} et R_g) l'épaisseur h. Malheureusement, si l'on en juge par les valeurs obtenues par divers auteurs (6) et par nous-mêmes (tableau I) un tel calcul ne constitue qu'une première approximation, car il conduit à des valeurs de h fortement fonction de λ_{gaz}, ce qui est anormal.

TABLEAU I.

Couple acier-laiton.

p	10.	20.	30.	40.	50.	75.
h_{air}	4,7	3	2,74	2,56	2,64	2,54
h_{He}	7,4	5,7	4,54	3,92	4	4,3

Pour expliquer cette anomalie nous avons envisagé les éventualités suivantes :

1° Le schéma qui consiste à supposer que R_{vide} est égal à R_m et que R_{gaz} est la résistance d'un mur d'épaisseur h, est trop simpliste;

2° En raison de la proximité des parois (quelques libres parcours moyens), la définition classique du coefficient de conduction, à partir de la théorie cinétique des gaz, n'est plus rigoureuse. Il faut envisager une diminution de ce coefficient analogue à celle qu'on observe lors de la raréfaction d'un gaz.

Pour proposer une interprétation correcte des résultats expérimentaux, nous avons effectué une étude plus approfondie du partage de la chaleur au niveau des aspérités en contact. Les grandes lignes de cette étude ainsi que l'interprétation des expériences précédentes qu'elle a rendue possible, feront l'objet de notes ultérieures.

Nous dirons simplement ici que les deux éventualités citées plus haut doivent être envisagées simultanément, le second effet étant toutefois

prépondérant. En particulier, on a pu évaluer la conductivité effective des gaz et en déduire les valeurs moyennes de leurs coefficients d'accommodation vis-à-vis des parois.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) H. Cordier, *Étude des résistances thermiques de contact* (Journées internationales de la Transmission de la chaleur, Paris, 19-24 juin 1961).

(2) Cordier et Maimi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2853.

(3) H. Cordier, *Étude expérimentale des résistances thermiques de contact. Influence de la pression* (*Ann. Phys.*, février 1961).

(4) G. Roiron, *Contribution à l'étude expérimentale et théorique des résistances thermiques de contact* (*Thèse Docteur-Ingénieur* 1964).

(5) J. P. Bardon, *Étude des résistances thermiques de contact dans le vide* (87e *Congrès des Sociétés savantes*, 1962.)

(6) Boscheten et Van der Held, *Physica*, 23, 1957, p. 1.

(7) Shlykov et Ye. A. Ganin, *Int. J. Heat Transfer*, 7, n° 8, 1964.

(*Laboratoire d'Études thermiques de l'École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Étude graphique de la transformation d'impédance par lignes exponentielles.* Note (*) de M[lle] **Jacqueline Faure**, MM. **Agustin Grau Malonda** et **Jean-Claude Mathieau**, transmise par M. Léopold Escande.

L'étude de la transformation d'impédance par un tronçon de ligne exponentielle a conduit au tracé de diagrammes auxiliaires du diagramme de Smith dont l'utilisation permet de résoudre avec facilité des problèmes d'adaptation par lignes exponentielles.

Soit une ligne dont l'impédance caractéristique varie en fonction de l'abscisse x selon la loi $Z_0(x) = Z_0(o)\, e^{ax}$; si z est l'impédance réduite en

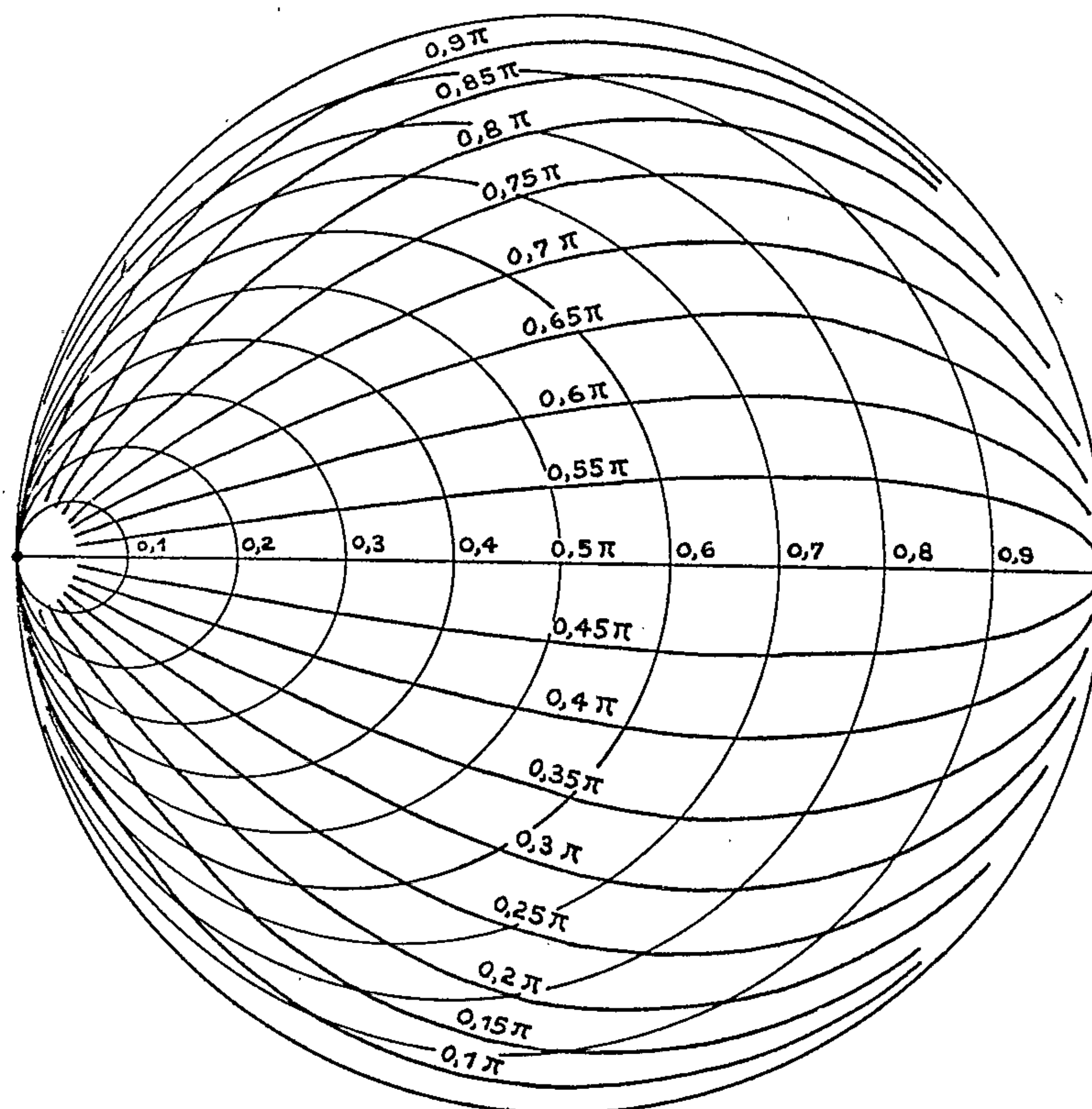


Fig. 1.

un point de la ligne, celle-ci est solution de l'équation différentielle

$$z' = j(1 - z^2) - 2\nu z, \qquad \text{avec} \quad \nu = \frac{a}{2\beta}, \qquad \beta = \frac{2\pi}{\lambda},$$

λ étant la longueur d'onde.

Le changement de variable

$$w = \frac{z + j\nu}{n}, \qquad \text{avec} \quad n^2 + \nu^2 = 1$$

donne l'équation

$$w' = jn(1 - w^2).$$

Cette équation est semblable à celle obtenue pour une ligne uniforme dite associée de constante de propagation $\beta' = n\beta$.

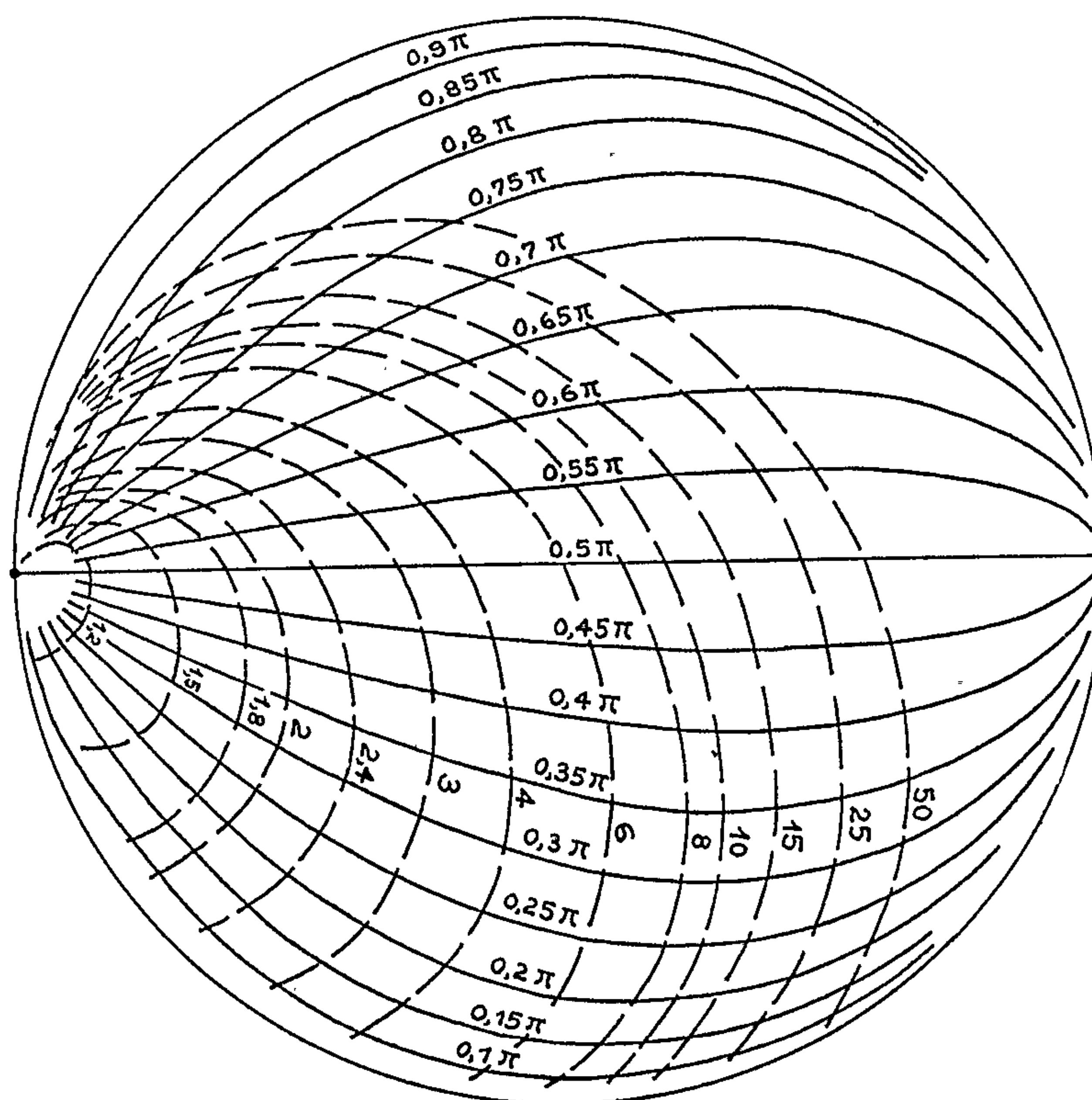


Fig. 2.

w, Γ, w', Γ' étant respectivement les impédances réduites et les coefficients de réflexion en un point de la ligne exponentielle et de la ligne uniforme associée, les relations

$$\Gamma = \Gamma_r + j\Gamma_i = \frac{z - 1}{z + 1}, \qquad w = \frac{z + j\nu}{n}, \qquad w = \frac{1 - \Gamma'}{1 + \Gamma'}$$

permettent d'écrire

$$\Gamma = \frac{1 + \Gamma' + (j\nu - n)(1 - \Gamma')}{1 + \Gamma' + (j\nu + n)(1 - \Gamma')}.$$

Les cercles à $|\Gamma| = \text{Cte}$ se transforment dans le plan Γ' en cercles centrés sur l'axe des Γ'_i au point d'ordonnée $\nu(k^2 - 1)/[(1 - k^2) + n(1 + k^2)]$.

Pour une valeur déterminée de k, la variation de ν détermine une famille $\mathcal{C}_1$ de cercles dont un élément passe par l'origine.

Les droites Arg Γ = Cte donnent dans le plan Γ' la famille $\mathcal{F}_1$ de courbes représentée sur la figure 1 dont l'équation cartésienne est

$$(\Gamma_r'^2 + \Gamma_i'^2)^2 + \Gamma_r'^2 \operatorname{tg}^2 n\beta l - \Gamma_i'^2 = 0.$$

Des courbes identiques ont été obtenues par un calcul tout à fait différent par Ramachandran qui ne les a toutefois pas utilisées pour le problème général de l'adaptation.

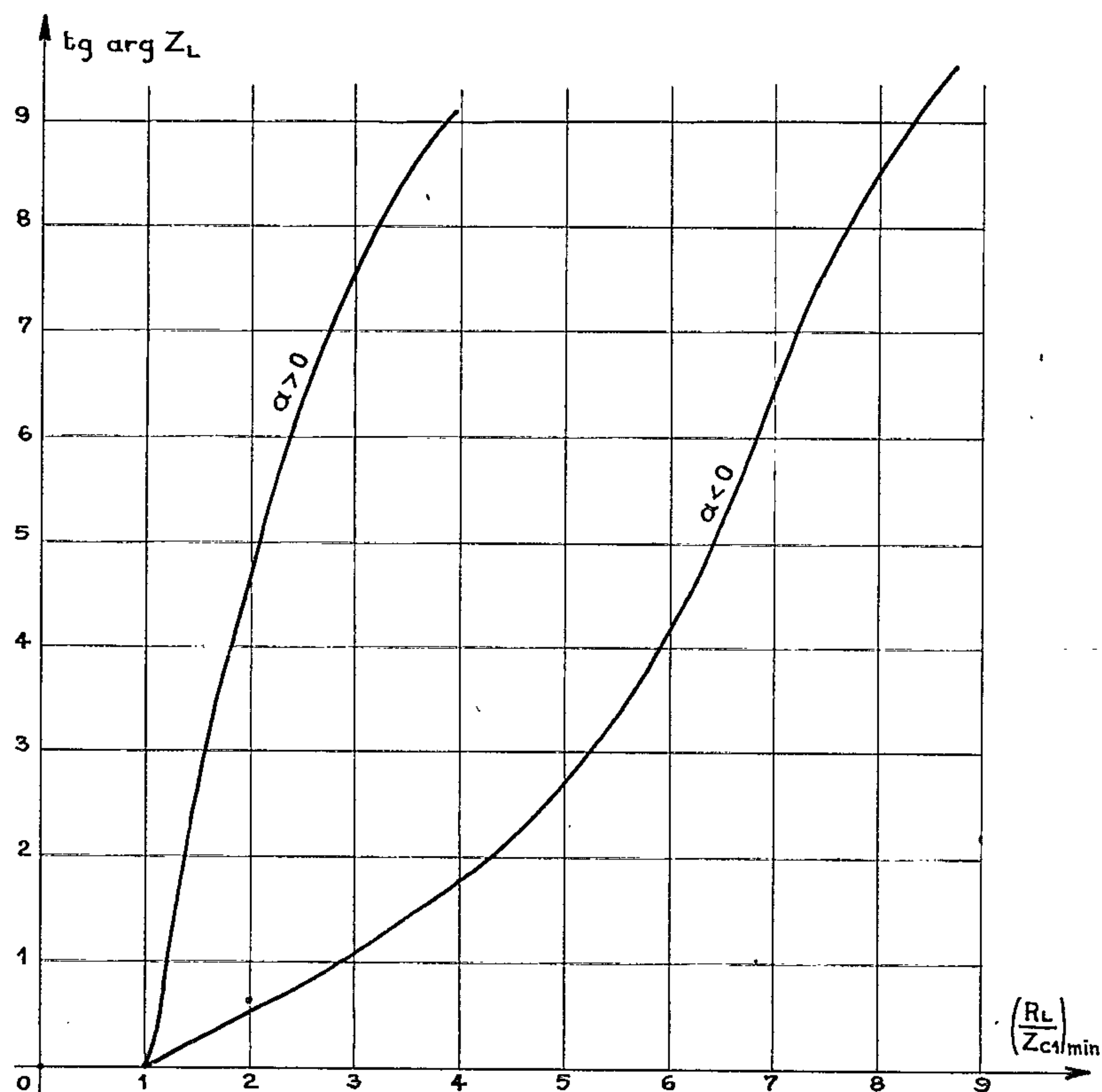


Fig. 3.

Pour réaliser l'adaptation d'une charge réelle, il faut déterminer une ligne qui, chargée sur une résistance R_1 présentera une impédance d'entrée R_2.

Si pour la charge, on pose $z = 1$, on doit avoir

$$\frac{R_2}{Z_{C_1}} = 1, \qquad \text{soit} \quad e^{\alpha l} = \frac{R_2}{Z_{C_1}} = \frac{R_2}{R_1}.$$

Le point représentatif de R_2 sur le diagramme devant se trouver à la fois sur un cercle $\mathcal{C}_1$ et sur l'axe réel, c'est nécessairement l'origine. Après déplacement le long de la ligne on doit se retrouver au même point, on a alors $2n\beta l = 2\pi$.

Les deux relations ci-dessus permettent de déterminer les caractéristiques a et l du tronçon.

Soit maintenant une impédance $Z_L = R_L + jX_L$ quelconque à transformer en une impédance réelle R, nous avons

$$z_L = r_L + jx_L = \frac{Z_L}{Z_{C_1}} = \frac{Z_L}{Z_{C_1} e^{2\frac{\nu}{n}\Phi_L}}, \quad \text{soit} \quad \frac{Z_L}{Z_{C_1}} = z_L e^{2\frac{\nu}{n}\Phi_L}.$$

Le rapport Z_L/Z_{C_1} étant fixé, la connaissance de $e^{2(\nu/n)\Phi_L}$ permettra de déterminer z_L. On lira alors sur la courbe de la famille $\mathcal{F}_1$ et sur le cercle de la famille $\mathcal{C}_1$ passant par le point figuratif de z_L, les valeurs $n\beta l$ et ν qui fourniront, pour une fréquence donnée, les caractéristiques l et a du tronçon.

Pour déterminer $e^{2(\nu/n)\Phi_L}$, on trace dans le plan Γ' précédent le réseau $\mathcal{F}_2$ de courbes à $e^{2(\nu/n)\Phi_L} =$ Cte, pour des valeurs de Φ_L comprises entre o et π, représenté par la figure 2.

L'argument de Z_L/Z_{C_1} ne changeant pas lorsqu'on le multiplie par un nombre réel, z_L appartient au cercle $\operatorname{Arg} z =$ Cte passant par les points o, ∞ et par le point figuratif de Z_L/Z_{C_1}. Il suffit alors de chercher sur le cercle précédent un point r_L appartenant à une courbe de la famille $\mathcal{F}_2$ tel que

$$r_L e^{2\frac{\nu}{n}\Phi_L} = \frac{R_L}{Z_{C_1}},$$

ν et Φ, lus directement, donnent les caractéristiques de la ligne.

L'adaptation n'est possible que dans le cas où l'égalité $r_L e^{2(\nu/n)\Phi_L} = R_L/Z_{C_1}$ peut être vérifiée, les courbes de la figure 3 donnent les valeurs minimales de R_L/Z_{C_1} en fonction de X_L/R_L pour qu'on puisse adapter avec une ligne divergente ($a > \text{o}$) ou convergente ($a < \text{o}$).

De nombreuses vérifications expérimentales ont été faites, elles sont en bon accord avec la théorie; ce procédé a permis d'étudier des dispositifs à large bande notamment pour des antennes et des filtres.

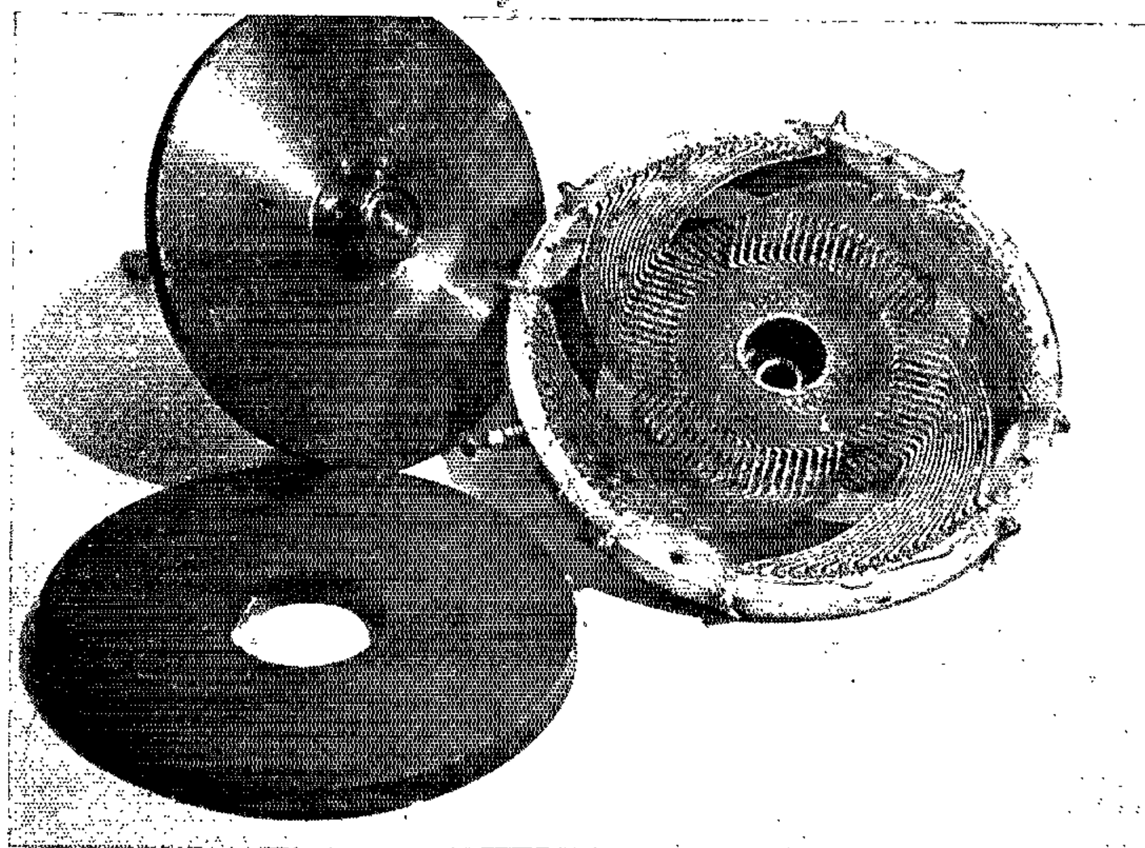
(*) Séance du 29 novembre 1965.

(*Laboratoire d'Électronique et de Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Théorie et méthode d'étude expérimentale des moteurs asynchrones d'induction à circuits imprimés plans.* Note (*) de M. **Michel Poloujadoff**, transmise par M. Louis Néel.

Il est possible de prédéterminer la courbe couple vitesse d'un moteur asynchrone par un essai à l'arrêt, à fréquence variable.

Les moteurs à courant continu à rotor imprimé sur une couronne circulaire isolante, qui ont été imaginés par la Société d'Électronique et d'Automatisme, sont à l'heure actuelle de plus en plus répandus. On peut réaliser, suivant une technique analogue, des moteurs asynchrones d'induction polyphasés. La figure représente les parties essentielles d'un tel moteur qui sont : deux carcasses magnétiques constituées par de la tôle fine roulée, un circuit électrique imprimé, appelé primaire, collé sur l'une des deux carcasses et une couronne de cuivre tournant autour de l'axe de symétrie de l'ensemble. La couronne de cuivre est caractérisée par ses



rayons intérieur r_i et extérieur r_e, par son épaisseur c et sa résistivité ρ. La distance entre les deux carcasses magnétiques, ou entrefer e, est petite devant r_e, r_i et $r_e - r_i$.

Dans le cas particulier de la figure, le circuit imprimé constitue quatre bobines de 17 spires, symétriquement disposées, que nous supposerons couplées comme dans tout moteur diphasé, et parcourues par des courants sinusoïdaux en quadrature.

Tout point M du moteur est repéré par sa distance z au plan P qui divise l'entrefer en deux parties égales, et par sa projection m sur le plan P ; l'intersection de P et de l'axe de l'ensemble sera appelé O. Le point m

est lui-même désigné de deux façons différentes, en coordonnées polaires : soit dans un système (r, ψ), où le pôle est O et l'axe de référence est fixe par rapport au stator, soit dans un système (r, θ), où le pôle est O et l'axe de référence est fixe par rapport au rotor. La différence $\chi = \varphi - \theta$ est posée égale à $v\omega t$ ($v =$ Cte) pour un mouvement uniforme de rotation.

Lorsque la première phase est parcourue par un courant i_1, ce courant crée dans l'entrefer un champ d'induction approximativement normal à P en tout point (c'est-à-dire approximativement indépendant de z) et tel que

$$B_1 = i_1 \sum_n A_n(r) \cos n\psi.$$

Par conséquent, si les deux phases sont parcourues par des courants

$$i_1 = i_m \cos\omega t, \qquad i_2 = i_m \sin\omega t,$$

les champs qu'elles produisent sont respectivement

$$B_1 = i_m \cos\omega t \sum_n A_n(r) \cos n\psi = i_m \cos\omega t \sum_n A_n(r) \cos n(\theta + \chi),$$

$$B_2 = i_m \sin\omega t \sum_n A_n(r) \sin n\psi.$$

En exprimant l'induction totale B produite par le stator en fonction de θ et t on trouve

$$B = B_1 + B_2 = i_m \sum_n A_n(r) [\cos n\theta \cos\omega(1 - nv)\omega t + \sin n\theta \sin\omega(1 - nv) t].$$

D'après une Note précédente [1], nous savons que B induit dans le rotor des courants qui créent dans l'entrefer une induction de la forme

$$b = i_m \sum_n b_n(r) \{ \cos n\theta \cos[\omega(1 - nv) t + \psi_n] + \sin\theta \sin[\omega(1 - nv) t + \psi_n] \},$$

où $\bar{b}_n = b_n e^{j\psi_n}$ est défini par l'équation différentielle :

$$\frac{d^2 \bar{b}_n}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\bar{b}_n}{dr} - \left[\frac{n^2}{r^2} + j(1 - nv)\omega\alpha \right] \bar{b}_n = j\omega\alpha(1 - nv) A_n(r),$$

avec

$$\alpha = \frac{\mu_0 e}{c\rho}, \qquad r_i \leqq r \leqq r_e, \qquad \bar{b}_n(r_i) = \bar{b}_n(r_e) = 0.$$

Le flux φ de b à travers la première phase s'obtient en écrivant de deux façons différentes l'énergie mutuelle correspondant aux champs d'induction B_1 et b :

$$W = i_m \cos\omega t \times \varphi(t) = \int_V \frac{b B_1}{\mu_0} dv,$$

l'intégrale étant étendue à l'entrefer. On obtient

$$\begin{aligned} W &= i_m \cos\omega t \times \varphi(t) \\ &= \frac{e i_m^2}{\mu_0} \sum_n \int_0^{2\pi} \int_{r_i}^{r_e} b_n(r)\, A_n(r) \\ &\quad \times \{ \cos n\theta \cos[\omega(1-nv)t + \psi_n] + \sin n\theta \sin[\omega(1-nv)t+\psi_n] \} \\ &\quad \times \cos\omega t \cos(n\theta + n\chi)\, r\, dr\, d\theta, \end{aligned}$$

d'où

$$\varphi(t) = \frac{e i_m}{\mu_0} \pi \sum_n \int_{r_i}^{r_e} r\, b_n(r)\, A_n(r) \cos[\omega t + \psi_n(r)]\, dr.$$

Ce flux est sinusoïdal de pulsation ω, donc la notion d'impédance apparente a un sens. L'impédance apparente du rotor, vue de la phase 1 est égale à $(d\varphi/dt)/i_1$; elle se compose d'une résistance $\mathcal{R}$ et d'une inductance $\mathcal{L}\omega$ qui valent (si les pôles d'une même phase sont connectés en série) :

$$\mathcal{R} = \sum_n \mathcal{R}_n = -\frac{\omega e \pi}{\mu_0} \sum_n \int_{r_i}^{r_e} r\, b_n(r)\, A_n(r) \sin[\psi_n(r)]\, dr,$$

$$\mathcal{L}\omega = \sum_n \mathcal{L}_n \omega = \frac{\omega e \pi}{\mu_0} \sum_n \int_{r_i}^{r_e} r\, b_n(r)\, A_n(r) \cos[\psi_n(r)]\, dr.$$

Le couple moteur par phase se calcule en imaginant un déplacement virtuel $d\psi$ du rotor, à l'instant t. Ce qui donne

$$\Gamma = \frac{dW}{d\chi} = -\frac{i_m^2 e \pi}{\mu_0} \sum_n n \int_{r_i}^{r_e} r\, b(r)\, A_n(r) \cos(\omega t - \psi_n)\, dr,$$

dont la valeur moyenne est

$$\Gamma = \sum_n \frac{\mathcal{R}_n i_m^2}{2\dfrac{\omega}{n}}.$$

Le cas d'un moteur à p paires de pôles se traite de la même manière, en remplaçant n par np.

Dans le cas, le plus fréquent, où l'on peut négliger les harmoniques de distribution (c'est-à-dire si A_n est petit devant A_1 pour $n > 1$), $\mathcal{R}$ et $\mathcal{L}$ se réduisent à $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{L}_1$ qu'on peut mesurer à l'arrêt soit par un essai à la pulsation $g\omega$ sur le moteur lui-même, soit à une pulsation différente de $g\omega$, avec un rotor ayant une autre épaisseur que le rotor qu'on désire réellement utiliser. La connaissance de $\mathcal{R}_1$ détermine alors le couple.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) Polouјadoff, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4669.
(2) Fillmore, *Amer. Inst. Electr. Engrs Trans.*, 75, 1956, p. 922-926.
(3) Guilford, *Amer. Inst. Electr. Engrs Trans.*, 81, 1962, p. 1129.

(*Laboratoire d'Électrotechnique,*
Institut Polytechnique de Grenoble,
46, *avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

OPTIQUE. — *Étude de l'enregistrement des hautes fréquences par les émulsions photographiques.* Note (*) de M. **Henry Royer**, présentée par M. Alfred Kastler.

La production de franges de Young est utilisée ici pour déterminer la limite de résolution des plaques photographiques dans un domaine que ne peut atteindre convenablement l'analyse microdensitométrique classique.

La méthode que nous exposons est une variante adaptée aux hautes fréquences de celle qu'utilisent MM. Berny et Fortunato pour la mesure des courbes de transfert des émulsions [1]. Elle consiste à enregistrer sur une plaque photographique des franges de Young produites par l'interférence de deux faisceaux de lumière cohérente faisant entre eux un angle assez fort. L'opération se fait en deux temps :

Phase 1 : *Prise de vue.* — La source utilisée est un laser à gaz ($\lambda = 6328$ Å). Le faisceau émis par le laser est rendu divergent; il est intercepté par deux miroirs plans M_1 et M_2 qui renvoient les deux faisceaux réfléchis sur la

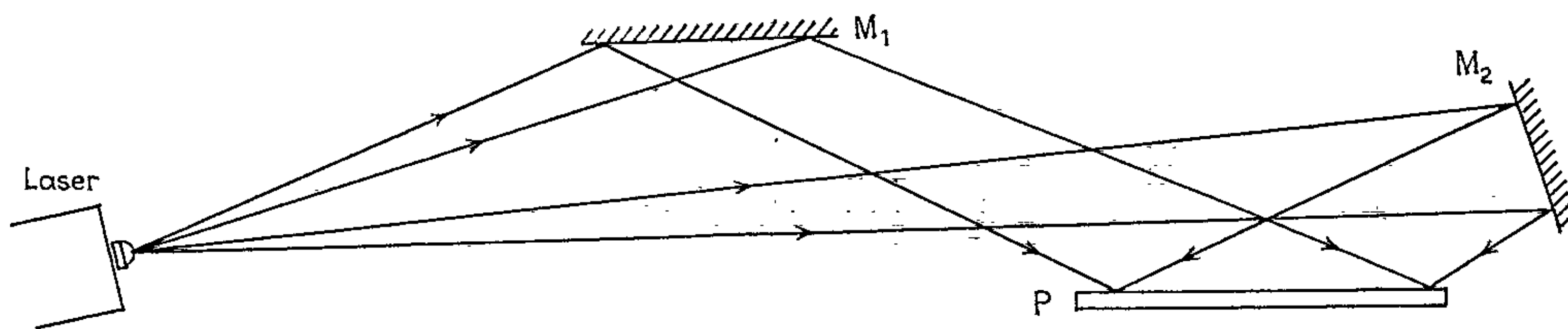


Fig. 1. — Enregistrement des franges.

plaque P à étudier, où se forment alors des franges de Young qu'on photographie (*fig.* 1). On peut faire varier l'angle θ des faisceaux réfléchis en jouant sur l'orientation des miroirs M_1 et M_2, ce qui a pour effet de faire varier l'interfrange sur la plaque P.

Phase 2 : *Restitution.* — Lorsque la photo a été développée et fixée on éclaire de nouveau la plaque par le faisceau laser rendu parallèle (*fig.* 2) pour effectuer des mesures goniométriques. Si la plaque P diffracte effectivement la lumière et si i et i' sont les angles d'incidence et de réfraction mesurés, on a alors la relation classique des réseaux plans :

$$\sin i + \sin i' = \lambda\nu,$$

ν, fréquence des franges enregistrées (mm^{-1});
λ, longueur d'onde utilisée à la restitution (mm).

On peut alors affirmer que la limite de résolution est supérieure à la fréquence ainsi calculée.

Nécessités expérimentales. — L'étude des hautes fréquences nécessite une stabilité absolue de tous les éléments du montage : un décalage de $a/2$ (a étant l'interfrange à enregistrer) brouille tout le phénomène et fausse complètement la mesure; or ceci correspond à une vibration de 0,25 μ seulement pour une fréquence de 2 000 t/mm.

Il est souhaitable que le contraste de l'image aérienne soit aussi élevé que possible car les pertes sont grandes au voisinage de la fréquence de coupure. Il faut donc que le trajet SM_1P soit peu différent de SM_2P (*fig.* 1).

Limite de la méthode. — La limite théorique est donnée par la moitié de la longueur d'onde utilisée à la prise de vue; en effet, si les deux faisceaux

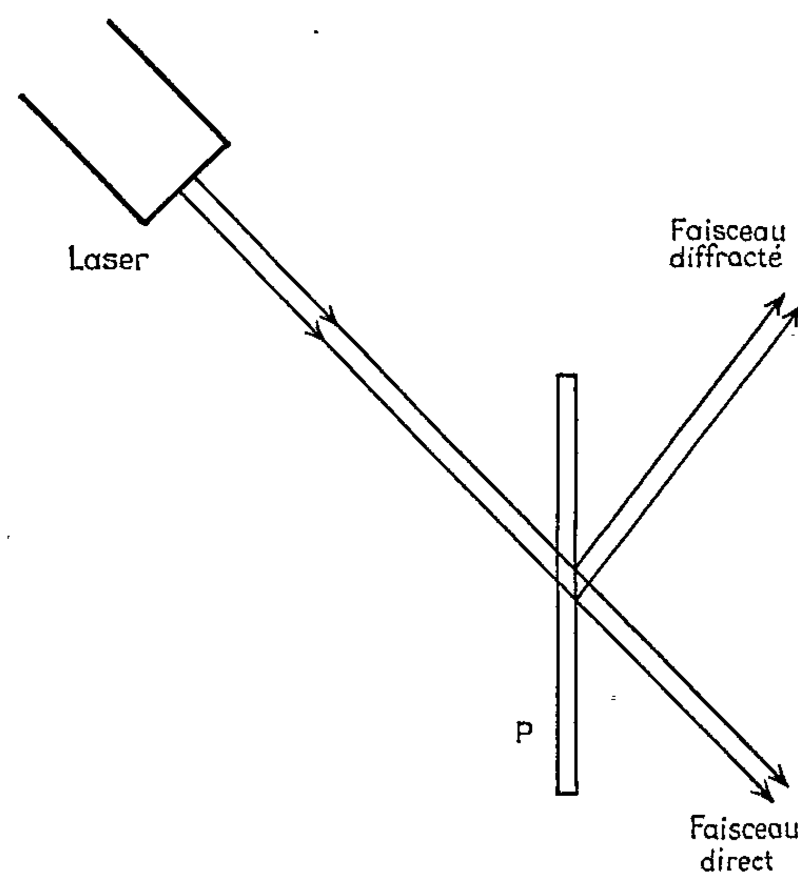


Fig. 2. — Restitution.

font entre eux un angle de 180°, l'interfrange est $\lambda/2$, d'où la fréquence limite théorique

$$\nu_{M\,th} = \frac{2}{\lambda}.$$

(Pour $\lambda = 6\,328\,\text{Å}$, on a $\nu_{M\,th} = 3\,160$ t/mm.)

En pratique, il est difficile de dépasser 130°, ce qui correspond à la valeur

$$\nu_{M\,exp} = \frac{1,8}{\lambda}$$

Résultats expérimentaux. — Nous n'avons pas encore exploité toutes les possibilités du montage. Toutefois, les premiers résultats méritent d'être retenus. Une étude a été faite sur une plaque réputée à grain très fin [2]; elle a porté sur 17 fréquences échelonnées de 360 à 2 880 t/mm; cette dernière fréquence étant encore bien enregistrée, la limite de résolution

doit être bien supérieure à cette valeur; or les estimations précédentes n'osaient la situer au-delà de 2 000 t/mm environ.

Complexité du phénomène. — Plusieurs facteurs influencent l'expérience de restitution :

a. Le faisceau diffracté a une intensité variable avec l'angle d'incidence; ce phénomène est peu sensible pour les moyennes fréquences (500 t/mm) mais il devient très important lorsque ν augmente, à tel point qu'une rotation de quelques degrés de la plaque peut suffire à éteindre pratiquement le faisceau d'ordre 1. Ceci peut s'expliquer en tenant compte du fait que les franges de Young ne sont pas localisées en surface mais pénètrent dans toute la profondeur de la plaque, créant ainsi des plans nodaux et

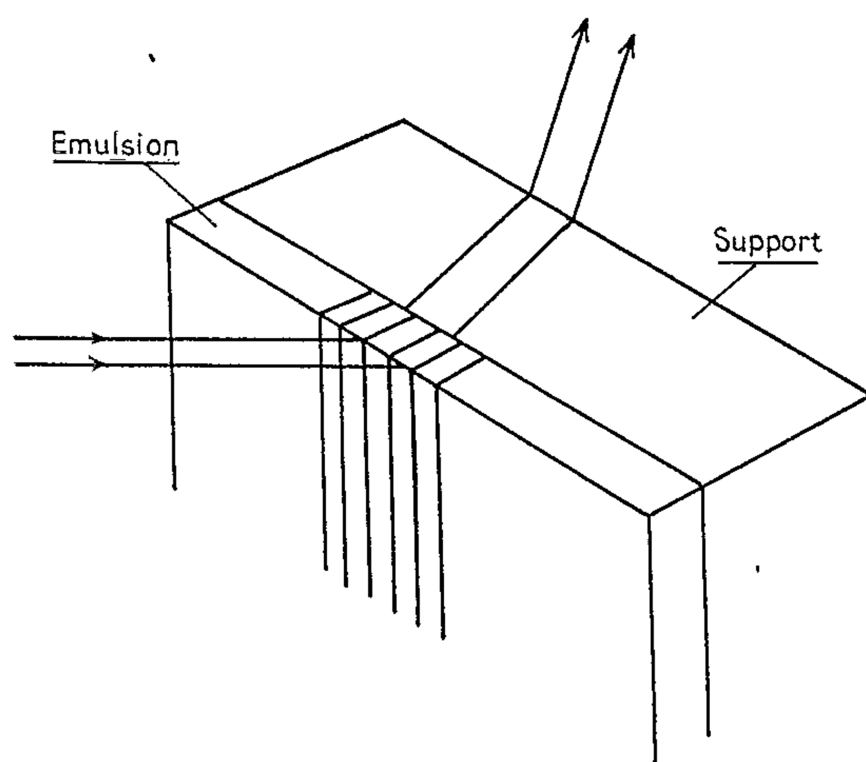


Fig. 3.

ventraux qui agissent comme des « couloirs », des guides d'ondes d'autant plus serrés que la fréquence ν est plus grande (*fig.* 3).

L'orientation de ces plans étant déterminée par les conditions de prise de vue, un phénomène analogue à l'effet « blaze » [(3), (4)] peut introduire un maximum d'intensité lorsque ces mêmes conditions se retrouvent à la restitution. Ceci a été vérifié expérimentalement sur un ensemble de 15 fréquences. Une étude théorique et expérimentale plus détaillée est en cours.

b. A partir d'une fréquence minimale les ondes diffractées d'ordre 2 et — 1 deviennent évanescentes; seul émerge alors l'ordre + 1 qui bénéficie ainsi d'un regain d'énergie grâce à cette linéarité forcée. En prenant par exemple : $i = i' = \theta/2$ (*fig.* 1 et 2), on supprime les ordres — 1 et 2 si la fréquence ν est supérieure à

$$\nu_0 = \frac{2}{3\lambda}.$$

Pour $\lambda = 6\,328\,\text{Å}$, on a $\nu_0 = 1050$ t/mm.

Cette linéarité forcée doit permettre d'atteindre la limite de résolution avec une meilleure précision.

(*) Séance du 15 novembre 1965.
(1) Berny et Fortunato, Institut d'Optique, Paris (Travaux non encore publiés).
(2) Plaque 649 F (Kodak).
(3) R. W. Wood, *Phil. Mag.*, 20, 1910, p. 770.
(4) A. A. Friesen, *Appl. Phys. Letters*, 7, n° 4, 1965, p. 102.

(*Institut d'Optique, 3, boulevard Pasteur, Paris, 15e.*)

OPTIQUE STATISTIQUE. — *Intérêt de l'étude des moments d'ordre supérieur dans les problèmes d'Optique statistique.* Note (*) de MM. **Bernard Picinbono** et **Étienne Boileau**, présentée par M. Alfred Kastler.

Après avoir montré l'intérêt et les limites de l'étude du second ordre dans les problèmes d'Optique statistique, on définit les fonctions de cohérence d'ordre supérieur dont on donne l'expression pour certains modèles statistiques. On décrit ensuite certaines expériences où intervient la fonction de cohérence d'ordre 4.

1. Introduction. — La plupart des expériences d'Optique statistique faites jusqu'ici ont pu être interprétées à l'aide de la *fonction de cohérence du second ordre* définie à partir du signal analytique $Z(t)$ de la vibration lumineuse par $\Gamma_z(\tau) = E[Z(t)\,Z^*(t-\tau)]$. Ceci est tout à fait normal dans le cas de la *lumière naturelle* qui peut être représentée par une vibration aléatoire gaussienne. On sait, en effet, que tous les moments d'une f. a. gaussienne sont définis par ceux du second ordre ([1]). Cependant l'hypothèse gaussienne ne peut être admise dans le cas de la lumière émise par un laser qui semble mieux interprétée par une f. a. quasi sinusoïdale d'amplitude constante, analogue au signal émis par un oscillateur radioélectrique stabilisé en amplitude ([2]). De nombreux auteurs ont étudié de tels signaux, mais en se limitant toujours au second ordre, c'est-à-dire en précisant la forme de la raie spectrale de l'oscillateur radioélectrique ou laser ([3]). Cependant, à partir du moment où l'hypothèse gaussienne est abandonnée, l'étude du second ordre est insuffisante pour préciser l'ensemble des propriétés statistiques de la lumière étudiée. De plus, la connaissance des moments d'ordre supérieur n'est pas seulement d'un intérêt théorique et nous décrirons un type d'expérience dont l'interprétation exige le calcul de moments du quatrième ordre. Enfin, la comparaison entre les points de vue classiques et quantiques ([4]) nécessite le calcul de fonctions de cohérence d'ordre supérieur.

2. Définition et exemples de fonctions de cohérence d'ordre supérieur. — Soit $Z(t)$ le signal analytique associé à la vibration lumineuse (qu'on suppose, par exemple, polarisée rectilignement) ([5]). Par une généralisation de la fonction de cohérence d'ordre 2, on peut définir celle d'ordre $2n$

$$\Gamma_Z^{(2n)}(t_1, t_2, \ldots, t_{2n}) = E[Z(t_1)\ldots Z(t_n)\,Z^*(t_{n+1})\ldots Z^*(t_{2n})]. \quad (1)$$

En raison des hypothèses de stationnarité, cette fonction ne dépend, en fait, que de $(2n-1)$ variables, de même que $\Gamma^{(2)}(t_1, t_2)$ ne dépend que de $t_1 - t_2$. Le calcul de $\Gamma_z^{(2n)}$ dépend des hypothèses faites sur la f. a. $Z(t)$. Nous allons donner quelques résultats concernant la fonction de cohérence du quatrième ordre qui nous serviront ultérieurement.

Si Z (t) est le signal analytique d'une f. a. stationnaire gaussienne centrée, on a

$$(2) \qquad \Gamma_Z^{(4)}(t_1, t_2, t_3, t_4) = \Gamma_Z^{(2)}(t_1, t_3)\,\Gamma_Z^{(2)}(t_2, t_4) + \Gamma_Z^{(2)}(t_1, t_4)\,\Gamma_Z^{(2)}(t_2, t_3).$$

Dans une Note précédente ([6]) nous avons étudié un modèle de f. a. quasi monochromatique à intensité constante pouvant représenter une lumière laser, et pour lequel $\Gamma_Z^{(4)}$ vaut

$$(3) \qquad \Gamma_Z^{(4)}(t_1, t_2, t_3, t_4) = \Gamma_Z^{(2)}(t_1, t_3)\,\Gamma_Z^{(2)}(t_2, t_4)\,\frac{F(t_2 - t_3)\,F(t_1 - t_4)}{F(t_2 - t_1)\,F(t_4 - t_3)},$$

où

$$F(\tau) = |\,\Gamma_Z^{(2)}(t, t - \tau)\,|.$$

On constate que, comme dans le cas gaussien, le moment d'ordre 4 s'exprime à partir de celui d'ordre 2; cependant l'expression en est très différente, et nous retrouverons ceci dans l'étude des expériences de corrélation d'intensité.

Nous avons étudié un autre modèle de f. a. construit à partir d'un processus de Poisson ([7]) pour lequel on trouve

$$(4) \qquad \Gamma_Z^{(2)} = e^{i\omega_0(t_1 - t_2)}\,e^{-\lambda|t_1 - t_2|}.$$

On voit que $\Gamma_Z^{(2)}$ ne dépend que d'un paramètre λ qui provient lui-même des différentes données statistiques servant à la construction du modèle. Le moment d'ordre 4 est plus compliqué, et dépend, comme pour presque toutes les f. a. dérivées des processus de Poisson ([8]), de l'ordre des t_i. Par exemple, l'expression de $\Gamma_Z^{(4)}(t_1, t_2, t_3, t_4)$ peut s'écrire

$$(5) \qquad \Gamma_Z^{(2)}(t_1, t_3)\,\Gamma_Z^{(2)}(t_2, t_4) \qquad \text{si} \quad t_1 < t_3 < t_2 < t_4;$$

$$(6) \qquad \Gamma_Z^{(2)}(t_1, t_4)\,\Gamma_Z^{(2)}(t_2, t_3)\,e^{(\lambda - \mu)(t_3 - t_2)} \qquad \text{si} \quad t_1 < t_2 < t_3 < t_4$$

et l'on voit, dans ce dernier cas, que le moment d'ordre 4 ne s'exprime pas à partir de celui d'ordre 2, puisqu'il nécessite la connaissance du paramètre μ.

3. Utilisation des fonctions de cohérence en optique statistique. — 1° *Fonctions de cohérence d'ordre* 2. — Il est bien connu que les fonctions $\Gamma_Z^{(2)}$ permettent d'interpréter les expériences d'interférences stationnaires et de battements entre deux sources indépendantes.

2° *Fonctions de cohérence d'ordre* 4. — Ces fonctions sont utilisées dans différents types d'expériences.

a. Corrélation d'intensité du type Hanbury Brown et Twiss : Dans ces expériences on mesure la quantité $E[I(t)\,I(t - \theta)]$ qui s'exprime à l'aide de $\Gamma_Z^{(4)}$ par $\Gamma_Z^{(4)}(t, t - \theta, t, t - \theta)$. Dans le cas de la lumière naturelle on utilise (2), ce qui donne l'expression

$$E[I(t)\,I(t - \theta)] = \Gamma_Z^{(2)}(0, 0)^2 + |\,\Gamma_Z^{(2)}(t, t - \theta)\,|^2.$$

Par contre, dans le cas des deux modèles de lumière à intensité constante présentés ci-dessus, on a $E[I(t)\,I(t - \theta)] = \text{Cte}$, ce qui est normal,

$I(t)$ étant constante. On retrouve le fait qu'il n'y a pas d'effet Hanbury Brown et Twiss pour une lumière à intensité constante.

b. Corrélation d'intensité avec retard ou fluctuation des interférences instantanées : Nous décrivons ici un nouveau type d'expériences interprétées par la fonction $\Gamma_Z^{(4)}$ et ne donnant pas, en principe, un résultat négatif avec une lumière à intensité constante. Supposons que, par un montage interférentiel classique, on réalise en un point de l'espace la superposition de $X(t)$ et $X(t-\tau)$, $X(t)$ étant le champ associé au signal analytique $Z(t)$. En ce point on peut définir une intensité instantanée $I_\tau(t)$ dont on mesure précisément la valeur moyenne $E[I_\tau(t)]$ dans les expériences d'interférences. L'expérience proposée consiste à reprendre le montage de corrélation d'intensité et à mesurer $E[I_\tau(t)\, I_\tau(t-\theta)]$. Cette quantité s'exprime à l'aide de $\Gamma_Z^{(4)}$ par une expression assez compliquée que nous étudierons par ailleurs. Nous nous contenterons ici d'étudier les *fluctuations* autour de la valeur moyenne de $I_\tau(t)$ définies par

$$\sigma_\tau^2 = E[I_\tau^2(t)] - E^2[I_\tau(t)].$$

Lorsque $\tau = 0$, ces fluctuations sont celles qu'on étudie par les expériences de corrélation d'intensité. Lorsque τ devient au contraire très grand, $E[I_\tau(t)] = \mathrm{Cte}$ et les fluctuations sont celles étudiées dans les expériences de battements.

Le calcul de σ_τ^2 dépend naturellement du modèle. Pour une lumière gaussienne dont la fonction de corrélation vaut

$$\Gamma_Z^{(2)}(\tau, 0) = \rho(\tau)\, e^{i\omega_0\tau} \qquad [\rho(0) = 1],$$

on obtient

$$(7) \qquad \sigma_\tau^2 = 4[1 + \rho(\tau)\cos\omega_0\tau]^2.$$

Pour une lumière à intensité constante, on trouve

$$(8) \qquad \sigma_\tau^2 = 2[1 - 2\,\mathrm{Re}^2\,\Gamma_Z^{(2)}(\tau, 0) + \mathrm{Re}\,\Gamma_Z^{(4)}(\tau, \tau, 0, 0)]$$

et l'on voit que l'étude de ces fluctuations fait intervenir la fonction $\Gamma_Z^{(4)}$ et apporte donc des renseignements nouveaux sur la nature statistique de la lumière. Pour le premier modèle précédemment cité, on trouve

$$(9) \qquad \sigma_\tau^2 = 2[1 - F^2(\tau)][1 - F^2(\tau)\cos 2\omega_0\tau]$$

et, pour le second,

$$(10) \qquad \sigma_\tau^2 = 2[1 - e^{-2\lambda\tau} - e^{-2\lambda\tau}(1 - e^{-(\mu-\lambda)\tau})\cos 2\omega_0\tau].$$

On constate naturellement sur ces deux expressions que $\sigma_0^2 = 0$, ce qui traduit l'absence d'effet Hanbury Brown et Twiss et $\sigma_\infty^2 = 2$, ce qui interprète les phénomènes de battements.

On voit de plus que ces fluctuations ont la forme d'oscillations autour d'une valeur moyenne valant respectivement dans chacun des cas $2[1 - F^2(\tau)]$ et $2(1 - e^{-2\lambda\tau})$. Ces deux expressions diffèrent essentiellement

au voisinage de l'origine, la première ayant toujours une dérivée nulle en ce point. Pour τ très petit l'expression des fluctuations devient approximativement dans chacun des deux cas

$$2A\tau^2(1-\cos 2\omega_0\tau) \quad \text{et} \quad 2\tau[2\lambda-(\mu-\lambda)\cos 2\omega_0\tau],$$

où A est une constante provenant du modèle et liée à la largeur de raie. Ici encore on constate des différences entre les deux modèles, les fluctuations étant, dans le premier cas, du second ordre en τ. Ainsi l'étude de ces fluctuations dont l'interprétation théorique fait intervenir la fonction de cohérence du quatrième ordre permettent d'évaluer la validité de modèles statistiques pouvant représenter une lumière à intensité constante.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) A. Blanc-Lapierre et B. Picinbono, *Propriétés statistiques du bruit de fond*, Masson, Paris, 1960, p. 60.

(2) J. A. Armstrong et A. W. Smith, *Phys. Rev.*, 140, (1 A), 1965, p. 155; E. Wolf et C. L. Mehta, *Phys. Rev. Lett.*, 13, (24), 1964, p. 705.

(3) P. Grivet et A. Blaquière, *Optical Masers*, Pol. Inst. of Brooklyn, p. 69.

(4) R. J. Glauber, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 2529.

(5) M. J. Beran et G. B. Parrent, *Theory of Partial coherence*, Prentice Hall, 1964.

(6) E. Boileau, *Comptes rendus*, 261, 1965 (à paraître).

(7) B. Picinbono et J. de Suso-Barba, *Ann. Télécomm.*, 17, 1962, p. 236.

(8) B. Picinbono et J. Pouget, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3727.

(*Faculté des Sciences, Institut d'Électronique, Bâtiment* 220, *Orsay, Essonne.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Élargissement des courbes de croisement de niveaux de l'état* 6^3P_1 *de* ^{199}Hg *et* ^{201}Hg *par collisions Holtsmark sur les isotopes* ^{198}Hg *et* ^{202}Hg. Note (*) de MM. **Jacques Meunier**, **Alain Omont** et **Jean Brossel**, présentée par M. Alfred Kastler.

On a mesuré l'élargissement du croisement de niveaux (3/2, — 3/2)-(1/2, 1/2) de ^{199}Hg par collisions Holtsmark avec ^{198}Hg et celui du croisement (5/2, 5/2)-(— 3/2, 1/2) de ^{201}Hg par ^{202}Hg. Les sections efficaces de collision qu'on en déduit sont en accord satisfaisant avec la théorie.

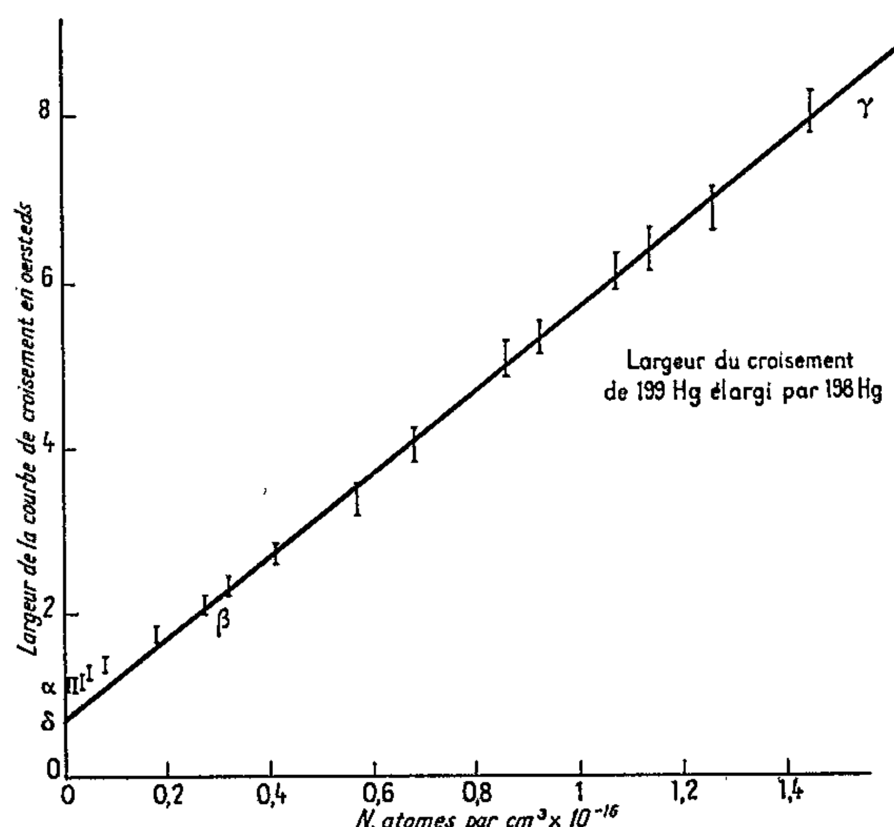
L'élargissement des raies de résonance optique par collisions des atomes excités contre les atomes identiques dans l'état fondamental (élargissement de Holtsmark) a été l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. La valeur de la section efficace de collision correspondante est généralement importante du fait du caractère résonnant de l'interaction, dont le résultat essentiel est le transfert de l'excitation entre les deux atomes qui entrent en collision. Dans le cas du niveau 6^3P_1 du mercure, diverses mesures [(1), (2)] ont été effectuées de la section efficace d'élargissement de la raie d'intercombinaison $6^1S_0—6^3P_1 (\lambda = 2\,537\ \text{Å})$; le résultat est en bon accord avec la théorie (3); il en est de même pour la valeur mesurée par Holstein (4) pour la section efficace de transfert de l'excitation de ^{198}Hg à ^{199}Hg. Il est évident qu'une interaction de ce type est aussi une cause de relaxation supplémentaire pour les différentes observables relatives à l'état excité 6^3P_1. Il n'est pas difficile d'étendre la théorie au calcul des sections efficaces correspondantes (5).

Les méthodes les plus puissantes pour étudier la relaxation de l'état excité s'apparentent aux méthodes de double résonance (6), de croisement de niveaux (7) ou d'effet Hanle (8). Elles ont en commun de mesurer la valeur moyenne de diverses observables relatives à l'état excité, à partir des propriétés *de polarisation* de la lumière de fluorescence réémise par la vapeur. Or, on sait que la diffusion multiple (9) de la lumière de résonance diminue considérablement le taux de polarisation du rayonnement émis par la vapeur, et peut rendre ainsi très difficiles les mesures précédentes. Si donc on veut étudier par ces méthodes les collisions Holtsmark, il faut absolument que l'effet des collisions soit observable dans des conditions où le phénomène de diffusion multiple n'est pas trop important.

Ce n'est pas le cas pour le niveau 6^3P_1 d'un *isotope pur* du mercure : la diffusion multiple dépolarise à peu près totalement le rayonnement de fluorescence, pour des pressions de vapeur auxquelles l'effet des collisions Holtsmark est à peine perceptible. *A ces pressions élevées* par ailleurs, la théorie de la diffusion multiple cohérente (10) est difficile et ses résultats sont peu sûrs; celle-ci cause un *allongement* des « temps de relaxation » dont on ne peut pas prévoir l'importance avec précision. Il est donc très

difficile d'estimer la part de l'effet des collisions Holtsmark dans la valeur mesurée du temps de relaxation. Et il n'y a pas lieu de s'alarmer outre mesure du fait que l'exploitation des résultats expérimentaux [([10]), ([11]) ([12])] faite dans ces conditions ait conduit à une valeur de la section efficace nettement plus grande que la valeur théorique.

Le but de la présente Note est de montrer comment on peut éviter les difficultés précédentes dans la mesure des sections efficaces de collisions Holtsmark d'un isotope sur un autre. Supposons en effet qu'on étudie la relaxation d'une observable relative à l'isotope A qui se trouve à l'état de traces dans un isotope B. On peut choisir A et B de telle façon que les



composantes correspondantes de la raie 2 537 Å soient complètement séparées; la diffusion multiple se fait alors de façon *indépendante* sur l'un et sur l'autre. Dans ces conditions, il existe une gamme de températures où la pression de A est assez faible pour que la diffusion multiple de A soit peu importante, et où les méthodes citées plus haut sont applicables à A. Mais la pression de B étant alors très grande, l'effet des collisions A-B est considérable.

Quand on fait croître la pression de vapeur de A et de B (en augmentant la température de la goutte de mercure dans le queusot de la cellule), on observe simultanément deux effets : le premier est un *allongement* des temps de relaxation T (« affinement » des raies) par la diffusion multiple cohérente de A. On sait que ce dernier phénomène ne se poursuit pas indéfiniment quand on augmente la pression de vapeur et qu'il tend vers une *limite* ([10]). Le second est dû aux collisions Holtsmark A-B : il conduit à des variations en sens inverse : s'il était seul présent, $1/T$ serait une fonction *linéaire* de la pression p. Ceci apparaît sur la partie $\beta\gamma$ de la courbe de la figure 1 qui donne les variations de $1/T$ en fonction de p. Il se trouve

que la partie linéaire $\beta\gamma$ est facilement observable dans les conditions décrites ci-dessus. La section efficace Holtsmark entre A et B correspondante se déduit de la pente de la droite $\beta\gamma$. L'effet des collisions aux basses pressions s'obtient par extrapolation; on peut ainsi en déduire la contribution propre de la diffusion multiple. A partir du point β l'affinement est très voisin de sa valeur limite et ses variations avec la pression peuvent être considérées comme négligeables, sa valeur limite correspond à $\alpha\delta$ (*fig.* 1).

Nous avons utilisé deux mélanges : le premier — ^{199}Hg à l'état de traces dans ^{198}Hg — nous a permis d'étudier l'effet de ^{198}Hg sur la largeur de la courbe de croisement des niveaux (3/2, — 3/2) (1/2, 1/2) de ^{199}Hg (dans un champ de 7 093 Oe) [nous utilisons les notations habituelles (F, m_F) pour désigner les niveaux]. Le second — ^{201}Hg en traces dans ^{202}Hg — permet l'étude sur les croisements (5/2, 5/2)-(3/2, 1/2), (3/2, 1/2)-(3/2, — 3/2), (3/2, 1/2)-(3/2, — 1/2), (3/2, — 1/2)-(3/2, — 3/2) de ^{201}Hg qui tombent à des valeurs du champ voisines de 5 000 Oe; l'expérience ne nous a donné aucun résultat exploitable pour les deux derniers, et les mesures relatives au deuxième sont extrêmement imprécises. Le montage expérimental utilisé est décrit par ailleurs ([11]). La largeur de la courbe de croisement est déterminée par le temps de relaxation des éléments non diagonaux de la matrice densité ($\rho_{3/2-3/2,\,1/2\,1/2}$ et $\rho_{1/2\,1/2,\,3/2-3/2}$ dans le cas de ^{199}Hg); trois phénomènes interviennent dans cette relaxation : l'émission spontanée, la diffusion multiple cohérente et les collisions Holtsmark.

La figure 1 montre les résultats obtenus sur ^{199}Hg. On voit qu'il apparaît un élargissement considérable de la courbe de croisement, élargissement qui est fonction *linéaire* de la pression aux fortes valeurs de celle-ci, (partie $\beta\gamma$). Dans cette dernière zone, la précision des mesures est limitée par la dépolarisation de la lumière de fluorescence causée par la diffusion multiple et les collisions. La largeur limite extrapolée en pression nulle (point α) correspond à deux fois la largeur *naturelle* du niveau 6^3P_1 [durée de vie $\tau = 1{,}18\ 10^{-7}$ s ([10])] compte tenu d'une légère correction due aux inhomogénéités du champ statique à 7 093 Oe, sur le volume de la cellule. La valeur $\alpha\delta$ est en bon accord avec celle de l'affinement limite de la courbe de croisement de niveaux de ^{199}Hg dû à la diffusion multiple cohérente quand on le mesure sur ^{199}Hg pur [([11]), ([13])], il en est de même pour la contribution propre de la diffusion multiple dans la région intermédiaire $\alpha\beta$. Des résultats similaires ont été obtenus sur ^{201}Hg ([11]). Si l'on appelle τ_c le temps de relaxation dû aux collisions et v la valeur moyenne de la vitesse *relative* des deux atomes $\left(v = 2\sqrt{(2RT/\pi)[(1/M_1)+(1/M_2)]}\right)$ on peut définir la section efficace $\bar{\sigma}$ par la relation ([5])

$$\bar{\sigma} = \pi\sigma^2 = \frac{1}{\tau_c} N v.$$

A partir des résultats expérimentaux précédents, on trouve ainsi à 350°K :
collisions ^{199}Hg-^{198}Hg :

$$\bar{\sigma}_{199\text{-}198} = (1,60 \pm 0,15) \cdot 10^{-13}\ \text{cm}^2;$$

collisions ^{201}Hg-^{202}Hg :

$$\bar{\sigma}_{201\text{-}202} = (1,33 \pm 0,15) \cdot 10^{-13}\ \text{cm}^2.$$

Il n'est pas difficile d'adapter la théorie de la référence (5) au cas des croisements de niveaux. En supposant que le spin nucléaire et le moment cinétique électronique restent complètement découplés pendant la durée de la collision, on trouve ainsi

$$\bar{\sigma}_{\text{th}} = 1,55 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}^2.$$

Cette approximation n'est pas bien justifiée car du fait de la longue portée de l'interaction, la durée de la collision est grande. Par ailleurs, il faudrait tenir compte de la différence entre les énergies des sous-niveaux Zeeman de l'isotope pair et de l'isotope impair. L'étude de cette question est en cours. Il n'est pas possible de décider actuellement de l'importance de tels effets. On peut néanmoins estimer satisfaisant l'accord qu'on trouve à ce stade entre les résultats expérimentaux et la théorie.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) A. C. G. MITCHELL et M. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, 1934.
(2) D. LAGARDE et R. LENNUIER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 919.
(3) W. FURSSOW et A. WLASSOW, *Phys. Z. Sow jetunion*, 10, 1936, p. 378.
(4) T. HOLSTEIN, D. ALPERT et A. O. MC COUBREY, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 985.
(5) A. OMONT, *J. Phys.*, 26, 1965, p. 26.
(6) J. BROSSEL, *Thèse*, Paris, 1952 (*Ann. Physique*, 7, 1952, p. 622).
(7) P. A. FRANKEN, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 508.
(8) W. HANLE, *Z. Physik*, 30, 1924, p. 93.
(9) N. ROLLET, J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 240.
(10) J. P. BARRAT, *Thèse*, Paris, 1959 (*J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 541, 633 et 657).
(11) J. MEUNIER, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1966.
(12) E. W. OTTEN, Communication au Congrès d'Oxford, 1966.
(13) R. D. KAUL, *Ph. D. Thesis*, Department of Physics, Case Institute of Technology, 1963.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude des complexes donneur-accepteur d'électron de l'iode avec divers carbures aromatiques polaires et non polaires : rapport entre le moment polaire dû au transfert de charge et le pouvoir donneur d'électron de ces carbures.* Note (*) de M. **Jean Gerbier**, présentée par M. Jean Lecomte.

La théorie laisse prévoir que, dans un complexe intermoléculaire par transfert d'électron entre un donneur D et un accepteur A, le moment polaire μ_T dû au transfert est lié au pouvoir donneur d'électron de D. Ceci est confirmé par les mesures expérimentales. La détermination de μ_T doit être faite en considérant que le moment mesuré $\vec{\mu}$ du complexe est la résultante du moment $\vec{\mu}_L$ du donneur à l'état libre et du moment $\vec{\mu}_T$ ($\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_T$).

On sait que la fonction d'onde Φ décrivant un complexe formé par transfert d'électron entre un donneur D et un accepteur A peut s'écrire [(1), (2)] :

$$\Phi = a_1 \Phi_1 (AD) + a_2 \Phi_2 (A^- D^+),$$

$\Phi_1(AD)$ correspondrait au système sans transfert de charge et $\Phi_2(A^-D^+)$ (appelée fonction liante) correspondrait au système associé par transfert total d'un électron du donneur sur l'accepteur (forme dative). Ce transfert de charge provoque l'apparition d'un moment polaire, qu'on peut appeler moment de transfert de charge μ_T. Ce moment sera donc d'autant plus grand que la contribution de la forme dative, c'est-à-dire de la fonction liante sera plus importante. Mais, d'autre part, la résolution de l'équation

$$H\Phi = E\Phi$$

montre que l'énergie de formation du complexe, qui dépend du potentiel d'ionisation I du donneur (c'est-à-dire de son pouvoir donneur d'électron) et de l'affinité électronique A de l'accepteur, est d'autant plus grande que la contribution de la forme dative, c'est-à-dire de la fonction liante est plus importante.

Pour un accepteur A donné et divers donneurs D, il paraît donc intéressant de comparer le moment polaire μ_T au pouvoir donneur d'électron de D. Pour cela, il faut pouvoir déterminer, dans le complexe AD formé, le moment μ_T correspondant au transfert d'électron. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

La dernière colonne donne, pour chaque corps étudié, la valeur du moment polaire du carbure et la valeur du moment polaire du complexe carbure-I_2, obtenues respectivement à partir des mesures de constantes diélectriques ε et d'indice de réfraction n faites sur le solvant pur et sur la solution. Les calculs ont été effectués en utilisant la formule d'Onsager (3), et en supposant que chaque molécule d'iode présente dans la solution est associée à une molécule de carbure.

Solution.	Masse d'iode (g).	Masse de solvant (g).	ε.	n.	μ (debye).
Benzène pur	–	–	2,285	1,5002	0
Benzène-I_2	0,5052	15,4825	2,298	1,5031	0,58
p-xylène pur	–	–	2,272	1,4956	0
p-xylène-I_2	0,4788	21,0197	2,285	1,4972	0,79
Mésitylène pur	–	–	2,283	1,4980	0
Mésitylène-I_2	0,4998	23,8170	2,305	1,4995	1,38
Toluène pur	–	–	2,379	1,4941	0,35
Toluène-I_2	0,4810	18,8200	2,392	1,4962	0,78
o-xylène pur	–	–	2,586	1,5046	0,54
o-xylène-I_2	0,5186	21,0718	2,600	1,5068	0,93
m-xylène pur	–	–	2,367	1,4962	0,35
m-xylène-I_2	0,4970	21,0420	2,383	1,4981	1,04
Tétraline pure	–	–	2,778	1,5409	0,63
Tétraline-I_2	0,5420	26,1790	2,791	1,5419	1,14

1. *Cas des carbures non polaires à l'état pur* (benzène, p-xylène, mésitylène). — Dans ce cas, le moment mesuré $\vec{\mu}$ du complexe est uniquement dû au moment de transfert de charge $\vec{\mu}_T (\vec{\mu} = \vec{\mu}_T)$. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Fairbrother ([4]) pour le benzène et le p-xylène. On constate que l'évolution de μ (donc de μ_T), d'un carbure à l'autre, est parallèle à l'évolution du potentiel d'ionisation [([5]), ([6])] et que la valeur relativement élevée obtenue pour le complexe mésitylène-iode (1,38 D) correspond à la stabilité relativement importante constatée pour ce complexe par spectrographie ([7]).

2. *Cas des carbures polaires à l'état pur* (toluène, o-xylène, m-xylène, tétraline). — Dans ce cas, le moment mesuré $\vec{\mu}$ du complexe doit être considéré comme la résultante du moment $\vec{\mu}_L$ de la molécule de donneur libre et du moment $\vec{\mu}_T$ correspondant au transfert de charge.

Si l'on observe, d'une part, les résultats obtenus pour l'o-xylène et le m-xylène et si l'on considère que leur pouvoir donneur d'électron est identique à celui du p-xylène, c'est-à-dire si l'on conserve pour $\vec{\mu}_T$ la valeur 0,79 D, on constate que le moment $\vec{\mu}$ mesuré pour le complexe est voisin de la résultante calculée en composant perpendiculairement $\vec{\mu}_L$ et $\vec{\mu}_T$:

	$\mu_{cal.}$	$\mu_{mes.}$
o-xylène	0,95 D	0,93 D
m-xylène	0,86 D	1,04 D

Ceci montre que, dans le complexe, $\vec{\mu}_T$ est perpendiculaire à $\vec{\mu}_L$, c'est-à-dire au plan du cycle benzénique et confirme la théorie selon laquelle le transfert d'électron se fait normalement au plan du cycle, la molécule d'iode étant placée sur l'axe de celui-ci [([2]), ([8])].

D'autre part, les valeurs de μ obtenues pour les complexes toluène-I_2 et tétraline-I_2 permettent de déterminer dans chaque cas, le moment μ_T correspondant au transfert de charge à partir du moment μ_L du carbure seul $(\vec{\mu}_T = \vec{\mu} - \vec{\mu}_L)$ puisque, comme nous venons de le montrer dans des cas semblables, $\vec{\mu}_T$ est perpendiculaire au plan du cycle, c'est-à-dire à $\vec{\mu}_L$. On obtient $\mu_T = 0{,}69$ D pour le complexe toluène-iode et $\mu_T = 0{,}95$ D pour le complexe tétraline-iode. Ces résultats montrent que, du point de vue donneur d'électron, le toluène est intermédiaire entre le benzène et le *p*-xylène et la tétraline est intermédiaire entre le *p*-xylène et le mésitylène. Ce classement correspond à celui effectué à partir des potentiels d'ionisation [(5), (6)].

En conclusion, nous voyons que, pour une série de carbures benzéniques associés avec un même accepteur d'électron, la mesure des moments polaires μ_T dus au transfert de charge permet de comparer les pouvoirs donneurs d'électron de ces carbures. Dans le cas des carbures non polaires à l'état libre, le calcul est direct car le moment $\vec{\mu}_T$ est égal au moment $\vec{\mu}$ du complexe. Dans le cas des carbures polaires à l'état libre, on ne peut déterminer la valeur de μ_T par différence vectorielle à partir de $\vec{\mu}$ (moment mesuré pour le complexe) et $\vec{\mu}_L$ (moment mesuré pour la molécule de donneur libre) qu'à la condition d'avoir déterminé, au préalable, dans des cas simples et favorables, l'orientation de $\vec{\mu}_T$ par rapport à $\vec{\mu}_L$.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) G. Briegleb, *Electronen Donator-Acceptor komplexe*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
(2) R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 600.
(3) L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1486.
(4) F. Fairbrother, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, p. 1051.
(5) A. Tramer, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 12, 1964, p. 669.
(6) K. Szczecpaniak et A. Tramer, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 13, 1965, p. 79; *8th European Congress on molecular spectroscopy*, Copenhagen, 1965.
(7) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2703.
(8) S. Aono, *Progr. theoret. Phys.*, 22, 1959, p. 313.

(*Laboratoire de Physique moléculaire,
Faculté des Sciences de Poitiers, Vienne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire des molécules d'eau du phosphate bicalcique hydraté* $CaHPO_4.2H_2O$. Note de M. **Jacques Fraissard**, Mlle **Armelle de Sallier Dupin** et M. **André Boullé**, présentée par M. Jean Lecomte.

Comportement particulier en tant qu'hydrate d'échantillons de $CaHPO_4.2H_2O$ préparés par une méthode récente. Confirmation de l'existence des molécules d'eau plus et moins liées dans le réseau et mise en évidence de leur « mobilité » relative.

L'étude par spectroscopie infrarouge du phosphate bicalcique hydraté $CaHPO_4.2H_2O$ a été amorcée antérieurement par M. Jean Lecomte en collaboration avec l'un de nous et Mme Lang-Dupont [1]. Sur les spectres de poudres enregistrés nous observions, en particulier, les bandes 3148-3 273 et 3 474-3 530 cm^{-1} formant deux doublets que nous interprétions par l'existence de deux sortes de molécules d'eau.

Plus récemment, Beevers [2], puis Jones et Smith [3] ont établi la structure de $CaHPO_4.2H_2O$ en examinant presque toujours des monocristaux à l'aide des techniques de diffraction X et de résonance magnétique nucléaire.

Nous avons entrepris une nouvelle étude à la suite des observations faites sur des échantillons de phosphate bicalcique que nous préparons par une nouvelle méthode [4] : addition de solvants organiques à des solutions de phosphate monocalcique; leurs propriétés et, en particulier, leur comportement en tant qu'hydrate dans certaines conditions de préparation et de conservation les distinguent des produits habituels. La nature des molécules d'eau dans ces microcristaux a été précisée en utilisant différentes techniques :

1° *Analyse thermogravimétrique.* — Rappelons d'abord que pour tous les échantillons de $CaHPO_4.2H_2O$ quelle que soit leur origine, les courbes de perte de poids enregistrées au cours de chauffages dans l'air ou dans le vide ont toujours la même allure; en particulier, elles présentent une inflexion nette qui, suivant les produits, se situe dans une zone de température comprise entre 135 et 170° (loi de chauffe : 150°/h); la perte de poids, lorsqu'on atteint ce semi-palier, peut varier dans d'assez larges limites. De plus, dans le cas des phosphates précipités par les solvants organiques, on note, pour un produit donné, en fonction du temps, et pour certaines conditions de conservation à la température ambiante (atmosphère sèche ou humidité connue, flacon bouché, etc.), une nette variation des pourcentages respectifs d'eau éliminée avant et après le semi-palier dont les limites de température demeurent sensiblement les mêmes que pour le produit initial. Cette variation est observable, que l'hydrate étudié demeure stable (conservation en atmosphère sèche) ou devienne instable (déshydratation lente sous sa propre pression de vapeur d'eau, dans un flacon bouché).

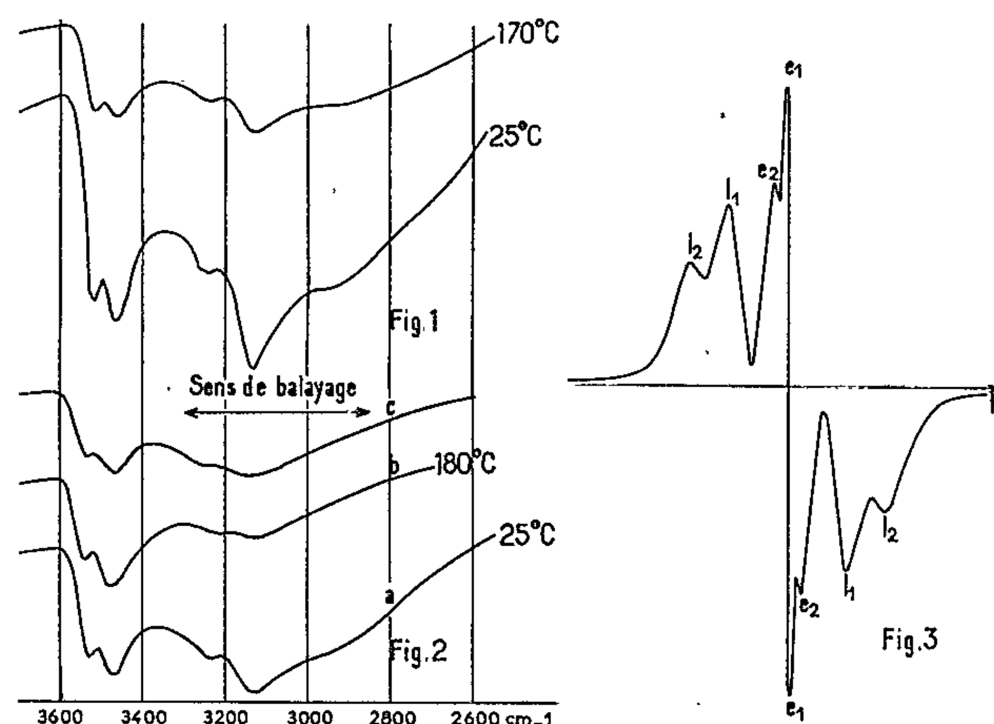
Ainsi, pour un échantillon de $CaHPO_4 . 2H_2O$ obtenu par addition d'acétone à une solution de $Ca(H_2PO_4)_2$ (25 g/l P_2O_5) et demeuré stable pendant six mois en dessiccateur sur P_2O_5, la variation du taux de déshydratation τ, à 170°, est donnée par le tableau suivant :

Temps (jours).....	0	70	115	160
τ(%).............	8,1	5,9	4,1	3,2

2° *Spectroscopie infrarouge.* — Les bandes attribuables à l'eau ont été retrouvées.

a. La déshydratation des produits a été effectuée dans le spectromètre, sous vide :

— soit par des chauffages à des vitesses inférieures à 150°/h et l'on observe alors une disparition progressive de toutes les bandes (*fig.* 1);



— soit par des impulsions thermiques (chauffages rapides à des températures comprises entre 130 et 200°C, maintenues quelques minutes); sur le spectre enregistré aussitôt après l'impulsion, le doublet 3148-3 273 cm^{-1} est relativement très atténué (*fig.* 2, courbes *a* et *b*). Le produit étant maintenu sous vide (à haute température ou ramené à l'ambiante) un nouvel enregistrement est effectué environ 15 mn après le précédent; on constate alors un affaiblissement du doublet 3 474-3 530 cm^{-1} et la réapparition nette du doublet 3148-3 273 cm^{-1} (*fig.* 2, courbe *c*).

b. La réhydratation est possible, en atmosphère humide et à la température ambiante, quelle que soit l'origine du phosphate bicalcique à condition qu'il ait été déshydraté dans l'air sec ou dans le vide, mais cette réhydratation n'est que partielle. Sur les diagrammes X des produits réhydratés les raies les plus intenses de l'hydrate initial sont nettement visibles en plus de celles de $CaHPO_4$. Sur les spectres infrarouges, les deux doublets réapparaissent avec des amplitudes notables.

c. La deutériation a été effectuée avec D_2O (vapeur) et ND_3; elle ne débute que si les produits sont portés à 80-90°, température à laquelle commence la déshydratation. Les spectres infrarouges des échantillons plus ou moins deutériés montrent que toutes les vibrations sont affectées par échange, dans le même rapport.

3° *Résonance magnétique nucléaire*. — Les spectres présentent quatre signaux (*fig.* 3) : deux étroits e_1-e_2 et deux larges l_1-l_2, ce qui semble en accord avec l'observation des doublets sur les spectres infrarouges; de plus, les signaux e_1-e_2 permettent d'envisager l'existence de deux formes d'eau peu liées. L'intensité de tous les signaux diminue lorsqu'on examine des produits dont le taux de déshydratation croît; aucun d'entre eux ne semble correspondre uniquement à l'atome H du groupement PO_4H.

L'ensemble de ces observations peut s'interpréter :

a. par l'existence déjà constatée, dans $CaHPO_4.2H_2O$ pulvérulent, d'eau plus et moins liée au réseau;

— l'eau moins liée, caractérisée par le doublet (I) 3 474-3 530 cm^{-1} des spectres infrarouges et par les signaux e_1-e_2 des spectres R. M. N. Une petite fraction de cette eau peut correspondre à l'eau d'adsorption car les signaux (I) et e_1-e_2 sont : d'une part, amplifiés par broyage; d'autre part, plus importants pour les phosphates « instables » que pour les phosphates « stables », remarque en accord avec les résultats des mesures de surface spécifique (*voir* 3°).

Il est intéressant de rapprocher l'observation de e_1 de celle faite, dans certains cas, par Jones et Smith ([3]), d'un faible signal étroit (en particulier pour leur échantillon pulvérulent) qu'ils attribuent à de l'eau adsorbée ou désordonnée;

— l'eau plus liée caractérisée par le doublet (II) 3148-3 273 cm^{-1} des spectres infrarouges et par les signaux l_1-l_2 des spectres R. M. N.;

b. par une « mobilité » relative des molécules d'eau entre les états plus et moins liés; elle expliquerait, en particulier, les effets observés sur les phosphates soumis à une impulsion thermique. L'ébranlement du réseau dû à cette impulsion se traduit, nous l'avons dit, par une atténuation nette du doublet (II) caractéristique de l'eau plus liée. Ultérieurement, la « mobilité » envisagée permettrait le passage d'une partie de l'eau restante, qui est moins liée, à l'état d'eau plus liée de telle manière que les proportions d'eau existant à ces deux états dans l'hydrate initial soient apparemment rétablies. Lors de déshydratations lentes ou de deutériations, ces proportions semblent conservées d'après les modifications des spectres infrarouges et R. M. N.

La « mobilité » des molécules d'eau serait également l'un des facteurs susceptibles d'expliquer l'évolution des échantillons de phosphate bicalcique hydraté précipité par les solvants organiques; rappelons que, maintenu en atmosphère sèche, l'hydrate ayant cette origine n'évolue pas pendant des

mois, mais la comparaison des courbes d'analyse thermogravimétrique, enregistrées à des intervalles de temps réguliers, montre une variation importante des quantités d'eau éliminées avant et après le semi-palier 150-170°. Or, nous avons vu que pendant la durée des chauffages progressifs, toutes les « formes » d'eau sont éliminées ensemble quelle que soit la manière dont elles sont liées dans le réseau; par conséquent, les modifications du tracé des courbes d'analyse thermogravimétrique seraient dues, en partie au moins, à un changement des proportions relatives d'eau plus et moins liée au cours de la conservation des produits;

c. par l'intervention de phénomènes de surface, indispensables à prendre en considération dans l'établissement d'un mécanisme de déshydratation. Nous nous contenterons, dans la présente Note, de signaler les résultats de mesures de surface spécifique qui sont en accord avec l'évolution décrite pour les phosphates préparés à l'aide de solvants. Ces phosphates, dès leur précipitation, ont une surface nettement plus élevée que celle des phosphates obtenus par les méthodes habituelles et elle augmente par chauffage ainsi qu'on peut le constater à la lecture des nombres contenus dans le tableau ci-dessous.

		Températures (°C).				
		25.	70.		180.	
Surfaces (m^2/g).			1 h.	3 h.	1 h.	3 h.
Hydrate	stable.......	0,2-0,3	0,6	–	1	–
	instable.....	8,0	11	14	20	21

(1) J. Lecomte, A.-L. Boullé et Mme Lang-Dupont, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1927.
(2) Beevers, *Acta Crystall.*, 11, 1958, p. 273.
(3) Jones et Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 56, n° 5, 1960, p. 638; *J. Chem. Soc.*, 268, 1962, p. 1414; *Nature*, 195, n° 4846, 1962, p. 1090.
(4) A.-L. Boullé et A. de Sallier Dupin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1669.
(5) P. Dugleux, A. de Sallier Dupin et A.-L. Boullé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 174 et 3084.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e et Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'observation d'une séquence du système* $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ *du radical* OH. Note (*) de MM. **André Stoebner**, **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

On donne l'identification de la séquence 0-2 du spectre d'émission du radical OH, observé dans une décharge haute tension sous faible pression, dans un mélange d'oxygène excité et d'un faible courant d'hydrogène.

La rencontre d'un fort courant gazeux d'oxygène excité par une décharge électrique haute tension avec un courant gazeux d'hydrogène nous a permis l'observation de la séquence 0-2 du spectre d'émission du radical OH.

Dans le réacteur du type Geissler que nous avons utilisé, l'oxygène est soumis à la décharge alors que l'hydrogène est admis à l'extrémité de la partie horizontale du tube provoquant ainsi à la rencontre des deux courants une modification brutale des conditions de la décharge.

La puissance débitée est de 3 kVA environ (4,5 kV et 700 mA), la pression dynamique est de 13 mm de mercure et les débits d'oxygène et d'hydrogène de 500 et 100 l/h respectivement.

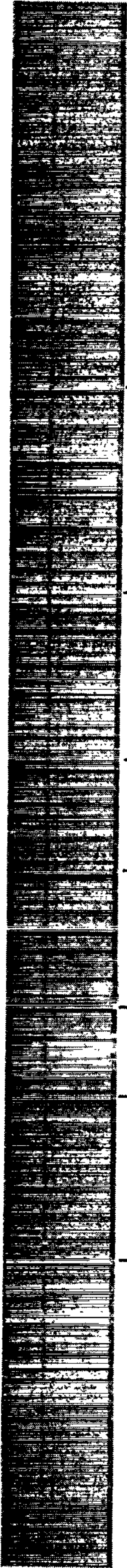
Nous avons pu faire un enregistrement photométrique des bandes observées qui confirme l'identification proposée.

La figure représente l'ensemble de la séquence 0-2 dont le dépouillement est encore en cours.

TABLEAU I.

K.	Branche.	Nombre d'onde (vide) (cm^{-1}).	Longueur d'onde (air) (Å).
		Bande 0-2.	
1	Q_1	25 503,44	3 919,9
7	Q_2	25 407,50	3 934,7
5	R_1	25 675,16	3 893,7
7	R_2		
6	P_1	25 266,07	3 956,7
4	P_2		
14	P_1	24 970,14	4 003,6
13	P_2		
		Bande 1-3.	
5	Q_2	25 147,55	3 975,4
6			
13	P_1	24 749,80	4 039,3
12	P_2		

Le tableau I donne les longueurs d'onde et les nombres d'onde des raies indiquées dans la figure. Nous n'avons mentionné aucune raie de la


OH A² Σ⁺ — X² Π
séquence 0-2
Q_I 3947,33
H_δ 4101,74
0-2 R_1 5, R_2 7
0-2 Q_1 1
0-2 Q_2 tête
0-2 P_1 6, P_2 4
1-3 Q_2 tête
0-2 P_1 14, P_2 13
1-3 P_1 13, P_2 12

bande 2-4 dont le dépouillement est rendu très malaisé par l'absence de données précises sur le niveau 4 de l'état 2π [(1) à (4)].

Le tableau ci-avant a été volontairement limité à quelques têtes de bande et raies caractéristiques; une analyse complète et détaillée sera publiée dans un périodique spécialisé.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) D. Jack, *Proc. Roy. Soc.*, 115, 1927, p. 373; 118, 1928, p. 647; 120, 1928, p. 222.
(2) H. L. Johnston, D. M. Dawson et M. K. Walker, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 473; 43, 1933, p. 980.
(3) T. Tanaka et Z. Koana, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 16, 1934, p. 365.
(4) G. H. Dieke et H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 2, 1962, p. 97-199.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mesure et identification de raies de branches Q du chlorure de sulfuryle* ($SO_2Cl^{35}Cl^{35}$) *entre 7 et 13 GHz.* Note (*) de MM. **Chérif Abbar, Gérard Journel** et **Alain Moise**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Nous donnons 32 nouvelles raies identifiées entre 7 et 13 GHz, et un moyen d'identification facile lorsqu'on ne dispose pas de renseignements sur la distorsion centrifuge.

L'identification des raies publiées dans (¹), grâce à leurs structures quadripolaires ou à leur intensité élevée, a été relativement facile, une fois les constantes $(A - C)/2$ et $\varkappa = (2B - A - C)/(A - C)$ déterminées.

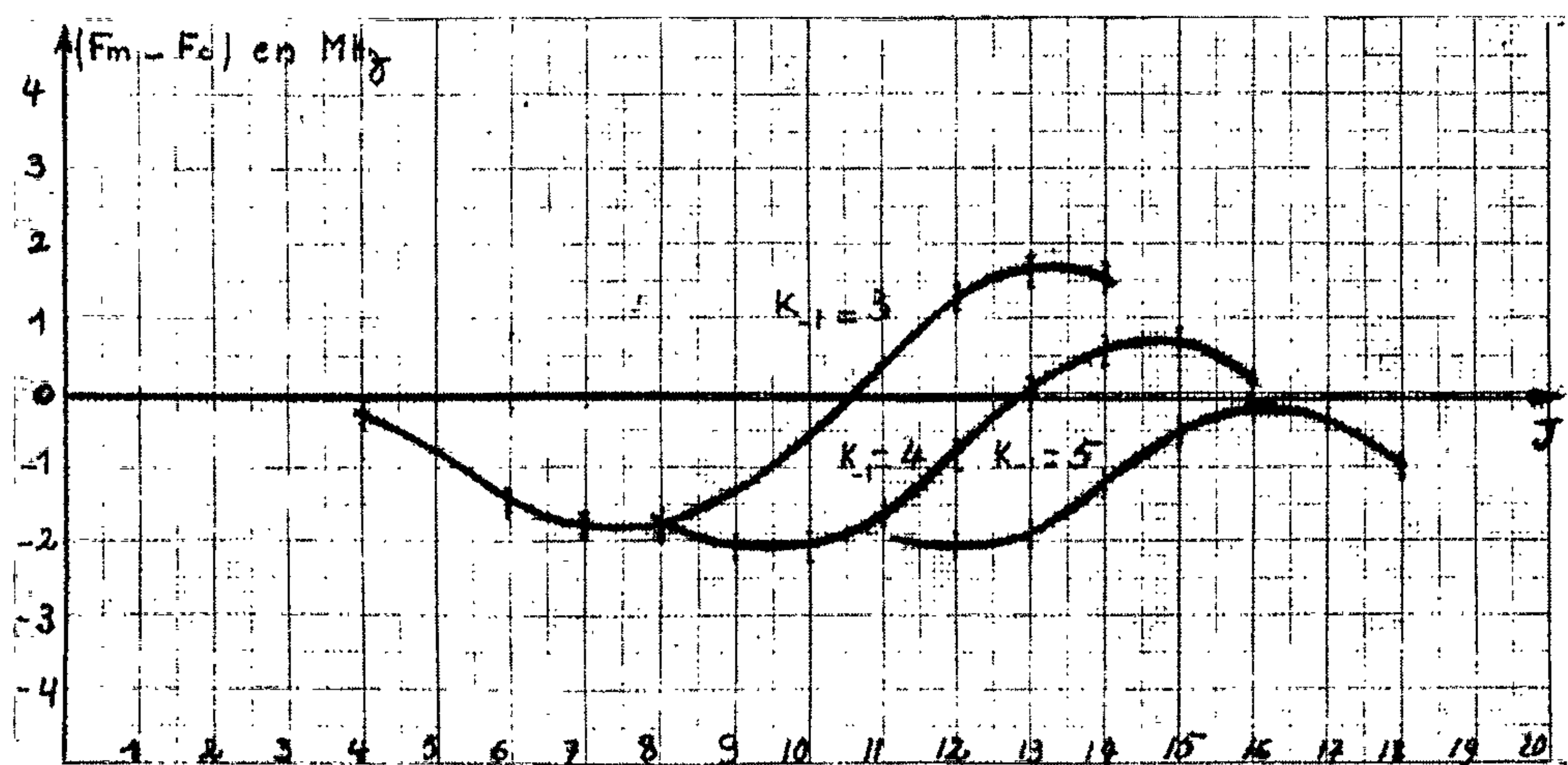
Les raies ci-dessous ont été identifiées par leurs intensités relatives et leurs fréquences calculées avec les constantes données dans (¹). La plupart de ces raies ont des structures quadripolaires, soit non résolues (J élevés), soit non détectées parce que trop faibles.

Transitions.	F_m (MHz) ± 0,200.	F_c (MHz).	Transitions.	F_m (MHz) ± 0,200.	F_c (MHz).
$5_{2,4} \rightarrow 5_{3,3}$	7 435,65	7 435,92	$9_{3,7} \rightarrow 9_{4,6}$	10 599,40	10 599,11
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	7 809,08	7 807,53	$19_{6,13} \rightarrow 19_{7,12}$	11 155,25	11 155,13
$7_{3,4} \rightarrow 7_{4,3}$	7 865,74	7 867,53	$8_{4,4} \rightarrow 8_{5,3}$	11 171,73	11 173,44
$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$	8 175,28	8 173,32	$9_{2,8} \rightarrow 9_{3,7}$	11 318,90	11 317,64
$13_{4,9} \rightarrow 13_{5,8}$	8 179,53	8 179,59	$13_{5,8} \rightarrow 13_{6,7}$	11 345,16	11 347,20
$12_{4,8} \rightarrow 12_{5,7}$	8 224,85	8 225,67	$8_{0,8} \rightarrow 8_{1,7}$	11 392,86	11 391,32
$10_{2,8} \rightarrow 10_{3,7}$	8 300,80	8 298,63	$10_{3,8} \rightarrow 10_{4,7}$	11 461	11 459,80
$6_{3,3} \rightarrow 6_{4,2}$	8 521,50	8 523,14	$7_{4,3} \rightarrow 7_{5,2}$	11 585	11 588,52
$4_{3,1} \rightarrow 4_{4,0}$	9 215,50	9 217,19	$8_{1,8} \rightarrow 8_{2,7}$	11 625,14	11 623,57
	± 0,50		$8_{4,5} \rightarrow 8_{5,4}$	11 779	11 780,65
$5_{3,3} \rightarrow 5_{4,2}$	9 308	9 309,86	$10_{4,7} \rightarrow 10_{5,6}$	12 006,40	12 006,96
$7_{3,5} \rightarrow 7_{4,4}$	9 587,66	9 588,17		± 0,50	
$7_{0,7} \rightarrow 7_{1,6}$	9 635,05	9 633,41	$10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$	12 084,88	12 082,92
$8_{3,6} \rightarrow 8_{4,5}$	9 979,82	9 980,03	$12_{5,7} \rightarrow 12_{6,6}$	12 380,80	12 383,01
$7_{1,7} \rightarrow 7_{2,6}$	10 106,05	10 104,6	$10_{2,9} \rightarrow 10_{3,8}$	12 745	12 742,67
$9_{1,8} \rightarrow 9_{2,7}$	10 146,38	10 144,35	$16_{6,10} \rightarrow 16_{7,9}$	12 949,47	12 950,50
$9_{4,5} \rightarrow 9_{5,4}$	10 512,98	10 515,14	$12_{4,9} \rightarrow 12_{5,8}$	13 002,14	13 001,86

Lorsque plusieurs raies se trouvent autour de la fréquence calculée nous levons l'indétermination, en absence de structure quadripolaire mesurable, en traçant la courbe $F_m - F_c$ (F_m, fréquence mesurée et F_c, fréquence calculée dans l'approximation du rotateur rigide) en fonction de J pour l'ensemble des transitions ayant le même K_{-1}. Nous avons remarqué en effet que de telles courbes sont régulières quand les identifications sont correctes, même si les constantes $(A - C)/2$ et $\varkappa$ sont entachées d'erreur; ce qui est notre cas puisque ces constantes ont été déterminées avec des J élevés, sans tenir compte de la distorsion centrifuge. La forme de ces

courbes dépend d'ailleurs de l'écart de ces constantes par rapport à leurs vraies valeurs. La figure ci-dessous représente les branches $K_{-1} = 3$, $K_{-1} = 4$ et $K_{-1} = 5$. Elles correspondent aux transitions entre niveaux de rotation symétriques quand J est pair, et antisymétriques quand J est impair.

Seules des transitions de J inférieures à 20 ont pu être calculées; les tables de M. Sidran, F. Notan et J. W. Blaker (²) s'arrêtent à cette valeur.



Les fréquences mesurées de quelques raies sont fort imprécises à cause de la densité du spectre dans leur voisinage ou de leur faible intensité. Ces quelques fréquences sont données, environ, au mégahertz près.

La perturbation quadripolaire est corrigée dans F_c pour les transitions entre niveaux antisymétriques, quand elle dépasse 200 KHz. Le tableau reproduit l'ensemble de ces raies.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(¹) Chérif Abbar, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 365.

(²) M. Sidran, F. Nollan et J. W. Blaker, Reports R. E. 155, 172, 178, 189, 196, Grumman Research Department, Bethpage Long Island, New York.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Département de Physique, Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Chatillon, Lille, Nord.*)

OPTIQUE QUANTIQUE. — *Une vérification expérimentale de l'inversion de phase entre les deux lobes du mode* TEM_{10} *d'un laser.* Note (*) de MM. **Gianenrico E. Frigerio** et **Alberto Sona**, présentée par M. Alfred Kastler.

De la théorie des modes d'oscillation des résonateurs optiques [1] on déduit qu'il y a un changement de phase de 180 degrés lorsque l'amplitude du vecteur champ électrique E varie entre deux maximums consécutifs.

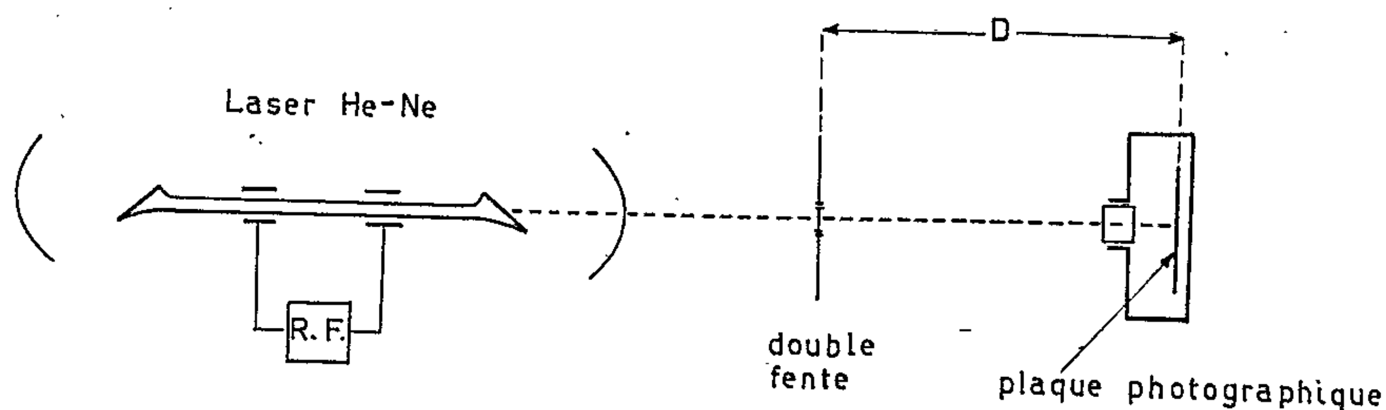


Fig. 1. — Franges de Young. Dispositif expérimental.

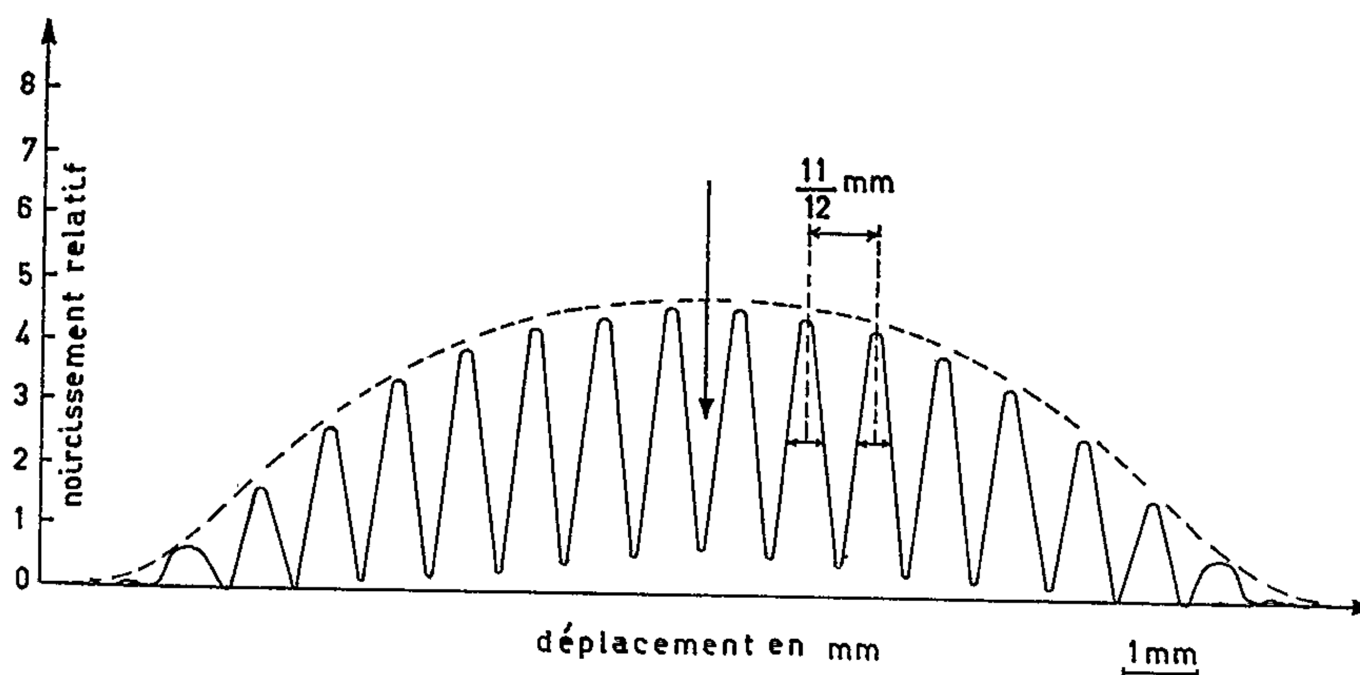


Fig. 2. — Reconstruction de l'analyse obtenue avec le microphotomètre.

Nous avons relevé cette variation de phase pour l'étude du système de franges qu'on obtient en disposant respectivement deux fentes dans les deux lobes du mode TEM_{10}. Pour réaliser cette expérience nous avons employé un laser à gaz He-Ne avec une émission sur 6 328 Å.

Si l'on néglige la modulation due aux phénomènes de diffraction, la distribution de l'intensité du système de franges qu'on obtient avec une double fente est

$$I = 2E^2\left(1 \pm \cos 2\frac{xl}{\lambda D}\right), \qquad (1)$$

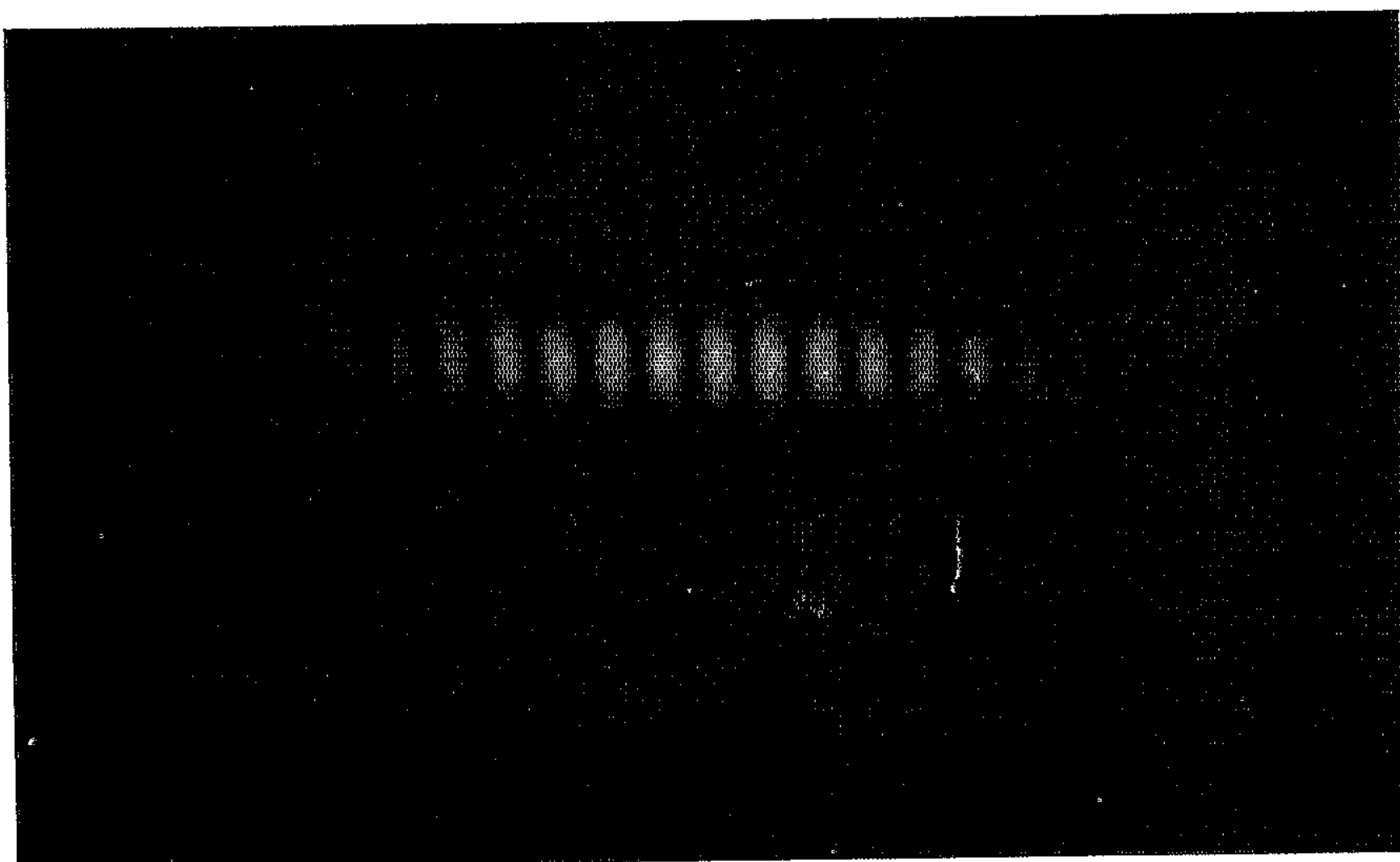


Fig. 3 *a*. — Franges obtenues de l'expérience de Young avec deux fentes éclairées par les deux lobes du mode TEM_{10}.



Fig. 3 *b*. — Image photographique du mode TEM_{10} obtenue avec le laser à He-Ne.

où E, amplitude du champ électrique; l, distance entre les deux fentes; x, abscisse sur l'écran.

Le signe + dans la relation (1) convient lorsque les fentes sont éclairées par deux sources de même intensité et en accord de phase, le signe — lorsqu'elles sont en opposition de phase.

Une illustration de l'expérience est donnée par la figure 1. Dans notre cas expérimental, c'est-à-dire : largeur des fentes, $a = 0,12$ mm; distance entre les fentes, $l = 1$ mm; distance fentes-plaque photographique, $D = 148$ cm, on obtient

$$i = \frac{\lambda D}{l} = 0,94 \text{ mm}.$$

Le résultat qu'on tire de l'analyse microdensitométrique donnée par la figure 2 est $i = 0,92$ mm.

L'extension finie des fentes donne lieu à un phénomène de diffraction qui produit une modulation de l'intensité d'éclairage des franges interférentielles.

On peut noter cet effet sur les figures 2 et 3. L'intervalle entre le centre et le premier minimum du système de franges de diffraction est $d = D/a$, soit dans notre cas $d = 7,5$ mm; donc la largeur de la première frange de diffraction est 15 mm.

La valeur expérimentale est 14,8 mm. Une autre vérification de la corrélation entre les franges de diffraction et celles d'interférence est donnée par le nombre des franges d'interférence enveloppées par la première frange de diffraction.

En posant $l = na$, où l, distance des fentes; a, largeur d'une fente, on trouve que ce nombre est

$$a = \frac{2d}{i} = 2n.$$

Dans notre cas on doit avoir $2n = 16$. Cette mesure est confirmée par l'analyse microdensitométrique.

On peut observer que l'enveloppe de la frange de diffraction ne respecte pas les rapports des intensités d'éclairage entre les franges interférentielles, ce qui est dû à la réponse non linéaire de la plaque photographique.

Sur la figure 2 on voit que le système des franges interférentielles présente un minimum au centre.

Notre expérience confirme l'évidence du changement de phase de 180° des vecteurs qui représentent l'amplitude du champ à l'intérieur des deux lobes du mode TEM_{10} (2).

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) A. G. Fox et T. Li, *Bell Syst. Techn. J.*, 40, 1961, p. 453; L. A. Vainstein, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 17, 1963, p. 709; 18, 1964, p. 471.

(2) M. V. R. K. Murty, *Appl. Optics*, 3, 1964, p. 10.

(*Institut de Physique, Laboratoire Didactiques, Université de Milan.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Transitions interbandes et excitoniques dans la région de l'absorption fondamentale de l'iodure de plomb.* Note (*) de Mme **Sabine Brahms**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des mesures de réflexion et d'absorption de l'iodure de plomb ont été effectuées dans la région de 2,3 à 5,5 eV à 77°K. Une structure semblable caractérise les deux spectres. Cette structure a été interprétée en termes de transitions interbandes avec formation de paires trou-électron non liées et de transitions excitoniques.

Introduction. — Les propriétés optiques de l'iodure de plomb ont fait l'objet de nombreuses recherches [1]. Ces travaux concernaient surtout le spectre excitonique apparaissant dans la région du bord d'absorption. Dans une étude sur les propriétés de l'iodure de cadmium, une structure de raies fines d'origine excitonique a été mise en évidence dans la région d'absorption fondamentale, à 3 eV au-delà du bord d'absorption [2]. En outre, on a remarqué une certaine ressemblance des spectres d'absorption de CdI_2 et PbI_2. Ces deux iodures cristallisent dans le système hexagonal et possèdent une structure feuilletée. Une étude plus détaillée des spectres d'absorption et de réflexion de PbI_2 dans la région de 2,3 à 5,5 eV est présentée dans cette Note.

Technique expérimentale. — Des mesures d'absorption et de réflexion, à incidence presque normale, ont été effectuées sur un spectrophotomètre Cary 15 à la température ambiante et à celle de l'azote liquide, dans la région de 2,3 à 5,5 eV.

Nous utilisons, pour les mesures de réflexion, des surfaces de monocristaux de PbI_2 fraîchement clivés, l'axe optique étant perpendiculaire à la surface de clivage. Les monocristaux s'obtiennent par refroidissement lent de l'iodure de plomb fondu. Pour les mesures d'absorption, des couches minces de quelques centaines d'angströms se préparent par sublimation de l'iodure sous vide. Les mesures d'épaisseur ont été faites en lumière réfléchie par la méthode interférentielle de Nomarski.

Résultats et discussion. — L'aspect principal des spectres d'absorption et de réflexion (*fig.* 1, 2 et 3) est caractérisé par l'apparition d'une structure de raies à basse température. Dans le spectre de réflexion (*fig.* 1), on observe les maximums suivants à 77°K : 2,508 (A); 2,70; 3,00 (B); 3,32; 3,41 (doublet C); 3,56; 3,70; 3,87; 3,97 (E); 4,13; 4,52; 4,66; 4,80 eV. Bien que l'allure générale du spectre de réflexion soit en bon accord avec celui publié récemment par Greenaway [3], cet auteur n'observe pas une structure fine qui apparaît nettement dans la figure 1. La structure principale de la courbe de réflexion se retrouve dans le spectre d'absorption. Les maximums d'absorption sont légèrement déplacés vers les grandes énergies par rapport à ceux de la réflexion.

On peut supposer que chaque maximum dans le spectre correspond à une discontinuité dans la fonction de densité d'états. Les discontinuités dans la fonction de densité d'états interviennent aux points critiques de Van Hove, c'est-à-dire aux points de symétrie de la zone de Brillouin où la relation

$$\mathrm{grad}_K E_c(\vec{K}) - \mathrm{grad}_K E_v(\vec{K}) = 0$$

est satisfaite.

$E_c(\vec{K})$ est l'énergie de l'électron de vecteur d'onde $\vec{K}$ dans la bande

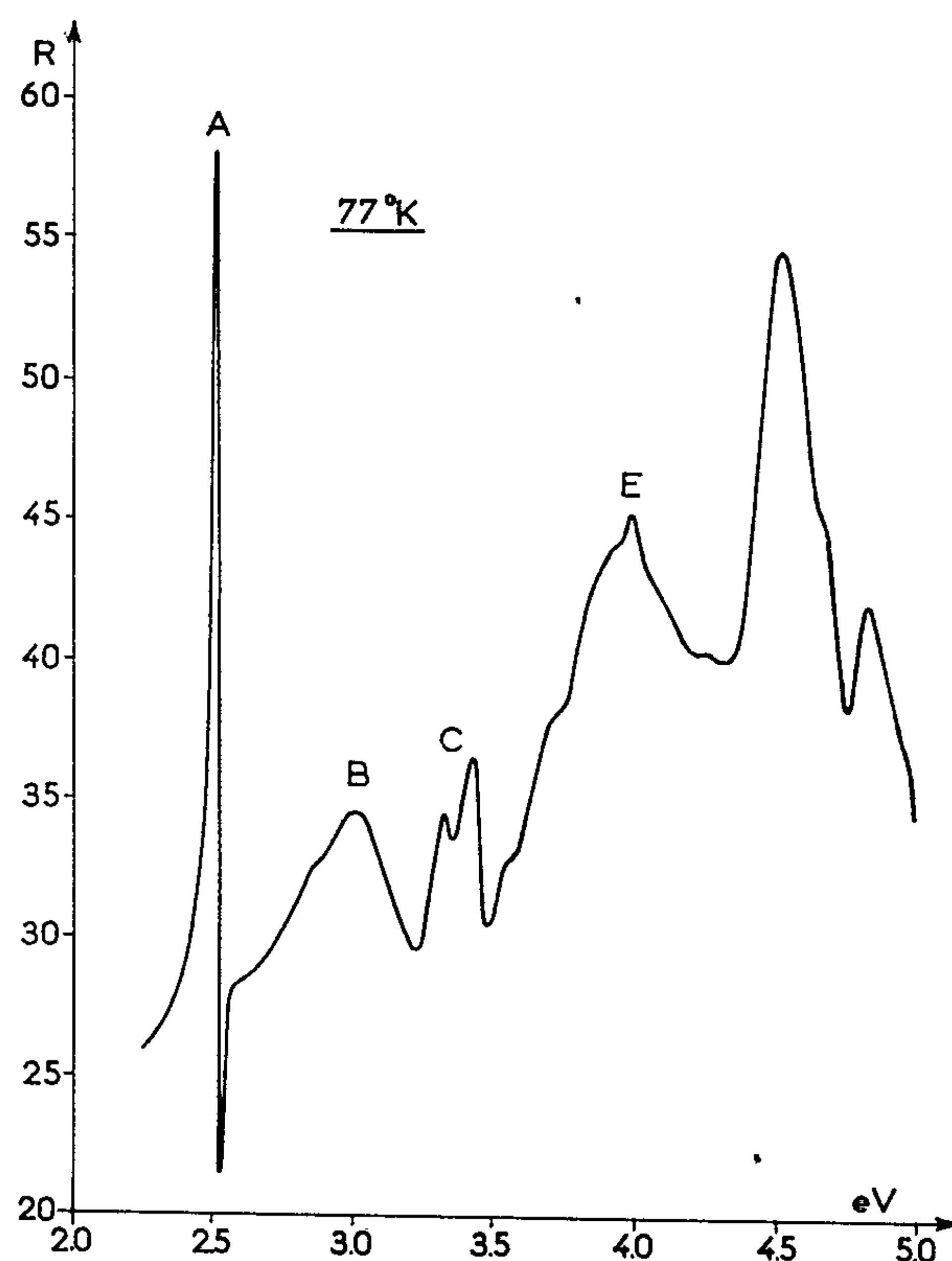


Fig. 1. — Spectre de réflexion d'une surface de clivage perpendiculaire à l'axe $\vec{C}$ de PbI_2 à 77°K.

de conduction et $E_v(\vec{K})$ l'énergie du trou de même vecteur d'onde dans la bande de valence.

Les singularités caractérisant le spectre peuvent être attribuées :

a. à des transitions interbandes associées à une production de paires électron-trou libres;

b. à la formation d'états excitoniques.

a. Transitions interbandes avec production de paires électron-trou libres. — Il est plausible d'admettre que la présence du large maximum B est due à ce type de transition. Une transition interbande à 2,70 eV se traduit par un épaulement précédant le maximum B (*fig.* 1). La région entre les

raies C et E correspond à une augmentation rapide de l'absorption. La courbe de réflexion correspondante est particulièrement complexe. On y observe plusieurs bords. Étant donné la grande densité d'états, on peut supposer que des transitions ayant lieu à des points critiques de type M_1 et peut-être M_2, déterminent la structure de cette partie du spectre ([4]). Dans la région de 4 eV, l'absorption continue atteint un certain

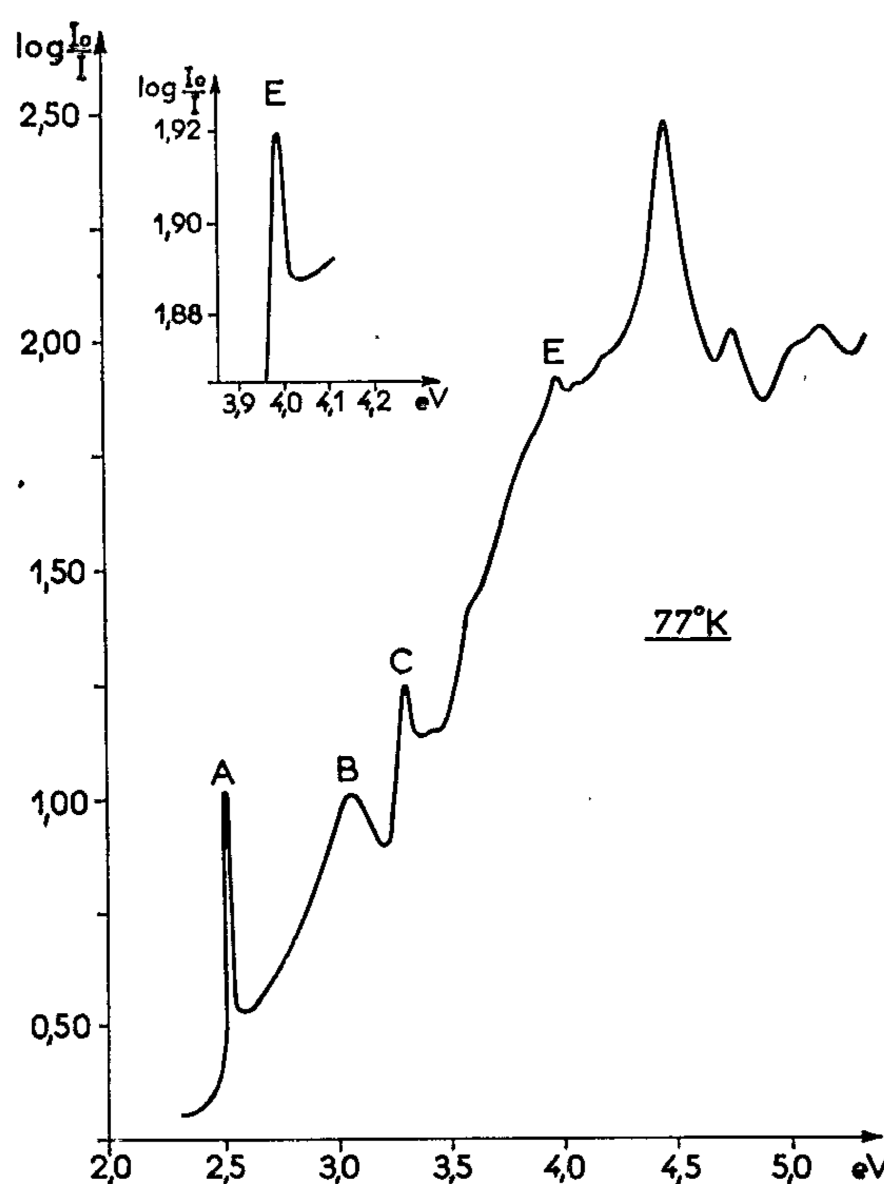


Fig. 2.

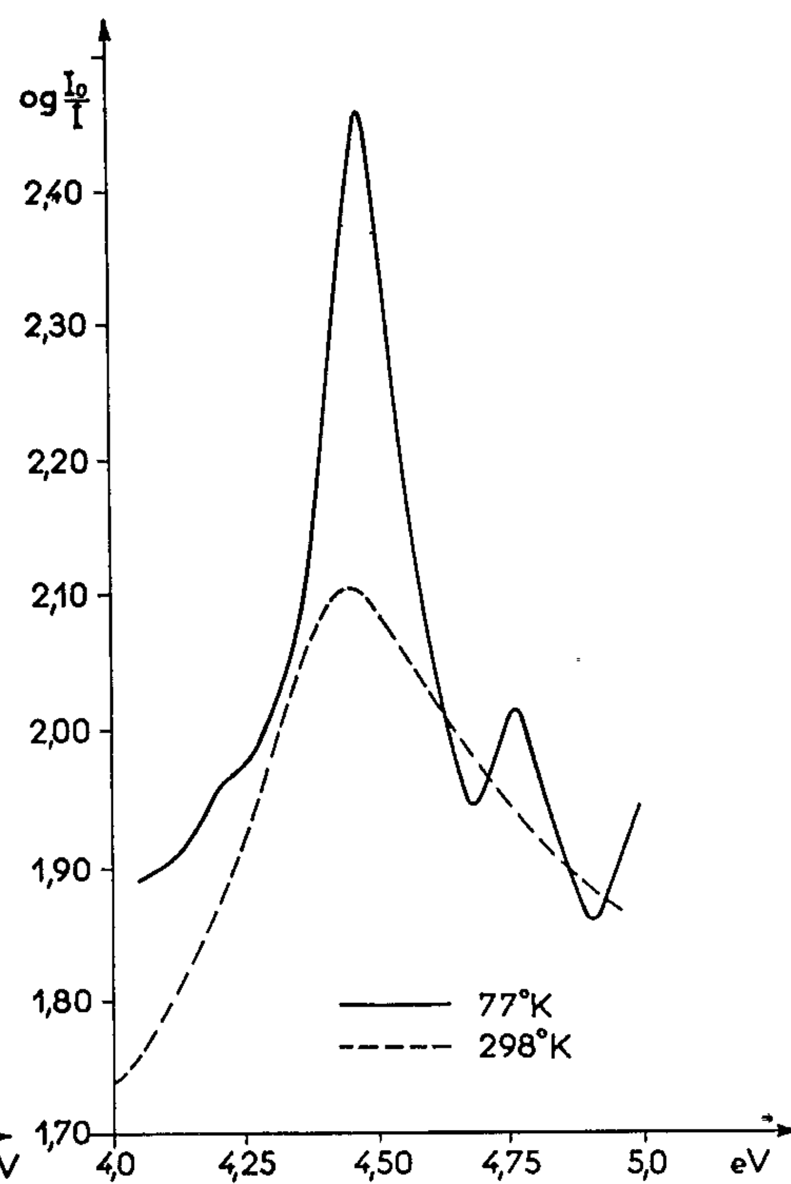


Fig. 3.

Fig. 2. — Spectre d'absorption d'une couche mince de PbI_2 à 77°K, d'environ 400 Å d'épaisseur.
La correction pour la réflexion n'a pas été faite.

Fig. 3. — Formation possible d'un exciton instable à 4,48 eV.

plateau. On y distingue un épaulement vers 4,20 eV et un doublet composé de maximums prononcés à 5,04 et 5,13 eV.

b. Transitions avec formation d'excitons. — Il est plausible d'admettre que l'apparition de plusieurs raies fines dans la région d'absorption est causée par la formation d'états excitoniques ([4]). Ces excitons sont caractérisés par une durée de vie plus courte que l'exciton parabolique A formé au point Γ (000) de la zone de Brillouin. Sa demi-largeur est 0,006 eV à 77°K. Le doublet C est composé de deux raies fines. La raie à 3,32 eV a une demi-largeur de moins de 0,02 eV. La seconde composante apparaît très faiblement dans le spectre d'absorption (*fig.* 3). Cette raie serait donc particulièrement sensible aux imperfections du réseau cristallin qui

doivent être nombreuses dans les couches polycristallines. On peut suggérer qu'elles sont toutes deux de nature excitonique. Un exciton de faible intensité d'oscillateur et de durée de vie ($\Delta E \simeq 0,01$ eV) plus petite, mais comparable à celle de l'exciton A, serait à l'origine de la raie E.

La figure 3 indique nettement l'apparition d'une raie de très grande intensité à 4,48 eV pouvant être attribuée à la formation d'un exciton peu stable ($\Delta E \simeq 0,08$ eV). Cette instabilité expliquerait le fait que l'exciton est créé à un point critique de type M_1 (ou M_2). La durée de vie de cet exciton serait considérablement réduite par diffusion de l'électron dans des états d'énergie plus petite. Le profil de cette raie n'est pas simple. Une transition ayant lieu à 4,66 eV se traduit par une inflexion dans la courbe de réflexion (*fig.* 1).

Il est intéressant de constater que l'intensité d'oscillateur varie considérablement d'une raie à une autre. Ce fait ne peut probablement pas être attribué à des changements importants de la constante diélectrique. La raie E a une intensité comparable à celle observée dans les semi-conducteurs de constante diélectrique élevée. Dans ces semi-conducteurs, l'interaction coulombienne et l'intensité d'oscillateur sont fortement réduites. D'autre part, la raie intense à 4,48 eV (*fig.* 3) rappelle plutôt les raies excitoniques observées dans les cristaux ioniques de constante diélectrique peu élevée.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) S. Nikitine et G. Perny, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 64; S. Nikitine, Mme J. Schmitt-Burckel, J. Biellmann et J. Ringeissen, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1964, p. 951; I. Imai, *Ibid.*, 22, 1961, p. 81; M. R. Tubbs et A. J. Forty, *Ibid.*, 26, 1965, p. 711.

(2) S. Brahms, *Phys. Lett.*, 19, 1965, p. 272.

(3) D. L. Greenaway et R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 1445.

(4) J. C. Phillips, *The fundamental optical spectra of solids*, à paraître dans *Solid State Physics*, vol. 18.

(*Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide,*
Institut de Physique,
5, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude microscopique de la propagation du mode hélicon dans les métaux en présence d'orbites ouvertes.* Note (*) de M. **Gérard Weisbuch**, présentée par M. Alfred Kastler.

Nous calculons la constante diélectrique hélicon d'un métal réel (surface de Fermi non sphérique) par la méthode de Chambers, en tenant compte de l'existence éventuelle d'orbites ouvertes.

Nous trouvons ainsi que les orbites ouvertes introduisent une absorption supplémentaire prédominante à haut champ magnétique.

Dans cette Note théorique, nous nous proposons d'étudier la propagation des ondes hélicons dans les métaux dont la surface de Fermi permet l'existence d'orbites ouvertes [1]; Kittel [2] a utilisé pour cela une expression phénoménologique du tenseur conductivité à haut champ magnétique. Nous proposons ici une étude microscopique du phénomène et nos résultats sont basés sur les paramètres exacts de la surface de Fermi.

Notre point de départ est le calcul de la magnétorésistance du cuivre à haut champ magnétique [Chambers [3]] utilisable pour nous dans une région limitée de fréquence et de champ magnétique.

La propagation hélicon exige $\omega_c \tau > 1$ (pour du cuivre de rapport de résistivité 1500, il faut $B > 1$ kGs).

D'autre part, l'utilisation de formules statiques de magnétorésistance suppose des conditions dites « normales » : le champ électromagnétique de l'onde vu par l'électron lorsqu'il décrit plusieurs orbites doit être quasi constant

$$\omega \ll \omega_c, \qquad q v_F \ll \omega_c$$

(ceci exige dans notre cas $\omega < 1$ Mc),

ω et q, fréquence et vecteur d'onde de l'onde électromagnétique;

v_F, vitesse de Fermi;

ω_c, pulsation cyclotron donnée par

$$\omega_c = \frac{2\pi e B}{\hbar} \left[\int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{v_\perp} \right]^{-1},$$

$v_\perp$, composante de la vitesse de l'électron perpendiculaire au champ magnétique fixe B.

L'intégrale est prise le long de l'orbite cyclotron dans l'espace des $\vec{k}$ de $\vec{k}_1$ à $\vec{k}_2$ égaux à un vecteur du réseau réciproque près $\vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \vec{g}$;

$\vec{g} = 0$ pour une orbite fermée;

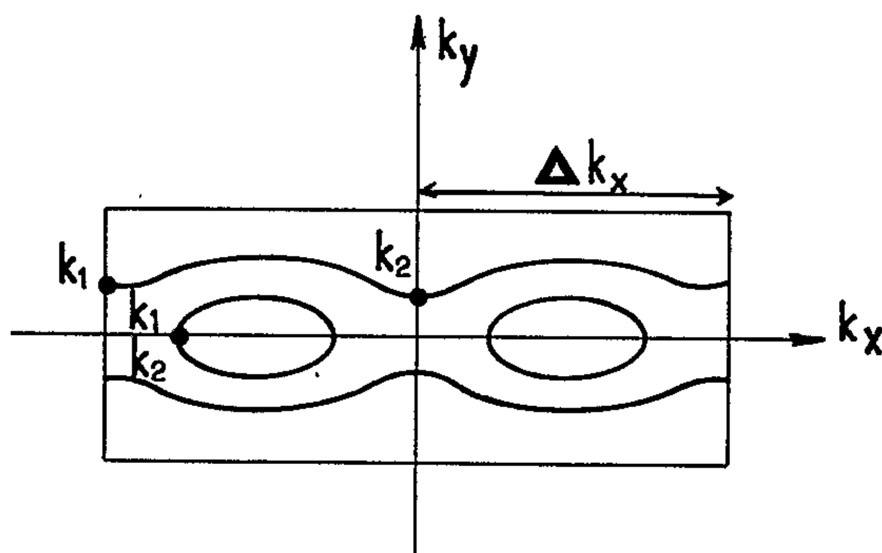
$\vec{g} \neq 0$ pour une orbite ouverte périodique (*voir* figure).

Ce formalisme ne s'applique donc pas aux orbites apériodiques.

Les formules de Chambers pour la magnétorésistance sont basées sur le calcul d'intégrales de la forme

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4\pi^3 h^2} \int \frac{m^* \tau}{2\pi} dk_z \int_0^{2\pi} v_\beta(\varphi) \int_0^{2\pi} v_\alpha(\varphi - \psi) \, e^{-\frac{\psi}{\omega_c \tau}} d\varphi \, d\psi,$$

$m^*(k_z)$, masse effective pour l'orbite; $m^* = eB/\omega_c$;
τ, temps de relaxation supposé constant sur toute la surface de Fermi;
k_z, vecteur d'onde dans la direction de B;
φ et ψ, variables de phase définissant la position de l'électron sur l'orbite par : $d\varphi = \omega_c \, dt$; t est le temps défini à une période cyclotron près;
$\sigma_{\alpha\beta}$, composante du tenseur conductivité reliant la composante α du champ



Divers types d'orbites : Orbites fermées et orbites ouvertes périodiques.

électrique à la composante β du courant; nous nous limiterons en fait à α et $\beta = x$ ou y.

La formule peut être calculée par un développement en série de $e^{-\psi/\omega_c\tau}$ en puissance de $\psi/\omega_c\tau$. Plusieurs intégrales d'ordre 0 et du premier ordre en $\psi/\omega_c\tau$ sont nulles du fait de la symétrie des orbites. Nous ne garderons que le premier terme non nul, sauf pour σ_{yy}, où deux termes sont nécessaires.

Par analogie avec les surfaces de Fermi sphériques, définissons les trois quantités suivantes : $N_e - N_h$, N_0 et $\overline{\omega_c}$

$$N_e - N_h = \frac{1}{4\pi^3} \int A(k_z) \, dk_z,$$

où l'on intègre sur toute la surface de Fermi, $A(k_z)$ surface de l'orbite dans l'espace des k. (Pour les orbites ouvertes A est la surface entre deux orbites correspondantes.) N_e et N_z, nombres effectifs d'électrons et de trous.

$$\frac{N_0}{m} = \frac{1}{4\pi^3} \int_0 \frac{(\Delta k_x)^2}{2\pi m^*} dk_z,$$

x, direction de l'orbite ouverte, pour laquelle $\vec{k}$ croît de Δk_x, largeur de la zone de Brillouin, au cours d'une période cyclotron (*voir* figure). La géné-

ralisation est immédiate s'il y a plusieurs familles d'orbites ouvertes; o ensemble des k_z correspondant à des orbites ouvertes; N_0 est le « nombre effectif d'orbites ouvertes »; m est la masse de l'électron libre.

$$\frac{N}{m\overline{\omega}_c^2} = \frac{1}{4\pi^3}\int \frac{dk_z}{e\pi m^*}\int \frac{v_\alpha(k)}{v_\perp(k)}\,dk\,\frac{v_\alpha(k-k')}{v_\perp(k-k')}\,\frac{\psi^2(k')}{2\omega_c^2}\,dk'.$$

C'est une définition de $\overline{\omega}_c$ pulsation cyclotron moyenne (N, nombre total de porteurs). Cette dernière intégrale diffère selon que $\alpha = x$ ou $\alpha = y$. Pour les alcalins et les métaux nobles, la différence relative est faible et sera négligée.

Le tenseur de conductivité s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \dfrac{Ne^2}{m\overline{\omega}_c^2\tau} & \dfrac{(N_e - N_h)\,e}{B} \\ \dfrac{(N_h - N_e)\,e}{B} & \dfrac{N_0 e^2\tau}{m} + \dfrac{Ne^2}{m\overline{\omega}_c^2\tau} \end{bmatrix}$$

Il n'y a propagation hélicon que si les termes croisés $(N_e - N_h)e/B$ sont supérieurs en valeur absolue aux termes longitudinaux. Ceci exclut le cas de la compensation complète $N_e = N_h$. Donc, exceptions faites de certains cas particuliers (Grimes) ([4]), les seuls métaux pouvant propager une onde hélicon sont les alcalins, les métaux nobles, et l'aluminium, l'indium et le nickel. Pour ces métaux, la conductivité longitudinale due aux orbites ouvertes est soit nulle pour les alcalins (surface de Fermi fermée), soit plus petite que la conductivité transverse jusqu'à un certain champ (ceci est valable jusqu'à $B = 100$ kGs pour le cuivre de rapport de résistivité 1500).

Dans ces conditions, $\sigma_{xy} > \sigma_{yy}$, σ_{xx}, la diagonalisation du tenseur conductivité donne facilement les modes propres de polarisation circulaire de conductivité scalaire σ_+ et σ_-

$$\sigma_\pm = \pm i\,\frac{(N_e - N_h)\,e}{B} + \frac{N_0 e^2\tau}{2m} + \frac{Ne^2}{m\overline{\omega}_c^2\tau}.$$

La permittivité relative est donc

$$\varepsilon_\pm = \pm\,\frac{(N_e - N_h)\,e}{\varepsilon_0\omega B} + i\left[\frac{N_0 e^2\tau}{2m\varepsilon_0\omega} + \frac{Ne^2}{m\overline{\omega}_c^2\tau\varepsilon_0\omega}\right].$$

Le terme réel $R(\varepsilon)$ démontre un résultat important : la propagation du mode hélicon ne dépend que des propriétés topologiques de la surface de Fermi. Toute déformation laissant invariant le volume à l'intérieur d'une zone de Brillouin ne change pas $R(\varepsilon)$ et ne change donc pas la longueur d'onde hélicon. Ceci exclut donc la possibilité d'étudier à partir de $R(\varepsilon)$ l'anisotropie éventuelle de masses effectives par l'effet hélicon dans les conditions « normales ». [Résultats analogues pour les semi-conducteurs, Weisbuch ([5]).]

Le rapport $Im(\varepsilon)/R(\varepsilon)$ est proportionnel à δ/λ rapport de la longueur d'absorption à la longueur d'onde. A bas champ magnétique,

$$\left[(\overline{\omega}_c\tau)^2 < \frac{N_e - N_h}{N_0}\right],$$

le terme important est $N/(N_e - N_h)$ $(1/\overline{\omega}_c\tau)$, le même qu'en l'absence d'orbites ouvertes.

A haut champ $[(\overline{\omega}_c\tau)^2 > (N_e - N_h/N_0)]$ l'absorption est principalement due aux électrons décrivant des orbites ouvertes et δ/λ décroît comme $1/B$.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) *Effets de Plasma dans les solides*, Dunod, Paris, 1964.
(2) KITTEL, *Quantum Theory of Solids*, Wiley, 1964, p. 322.
(3) CHAMBERS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 238, 1956, p. 344.
(4) GRIMES, ADAMS et SCHMIDT, *Phys. Rev. Lett.*, 15, n° 9, 1965, p. 409.
(5) WEISBUCH, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Physique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effet photovoltaïque dans des structures tunnel.* Note (*) de MM. **André Tosser** et **Pierre Thureau**, présentée par M. Alfred. Kastler.

L'effet photovoltaïque se produisant dans les structures $Al/Al_2O_3/Au$, où Al_2O_3 est obtenue par oxydation thermique, permet d'évaluer la différence des travaux de sortie de l'or et de l'aluminium oxydé.

Introduction. — Un effet photovoltaïque naît dans l'alumine obtenue par oxydation anodique ([1]), comme dans de nombreux oxydes métalliques. Il apparaît aussi dans l'alumine que nous obtenons par oxydation thermique entre 360 et 465°C.

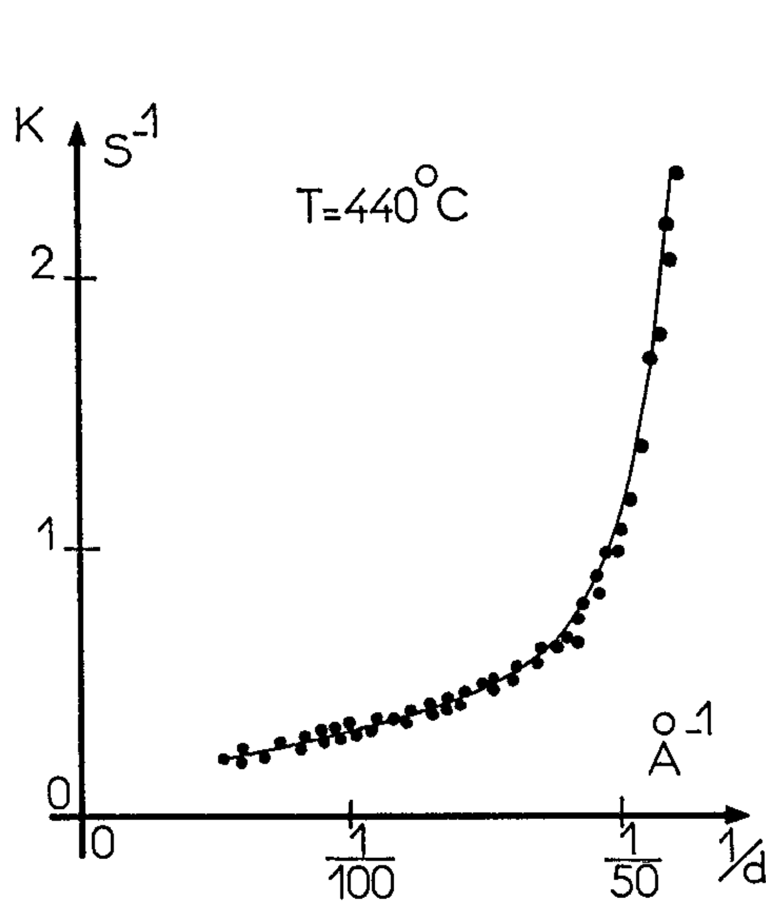


Fig. 1.

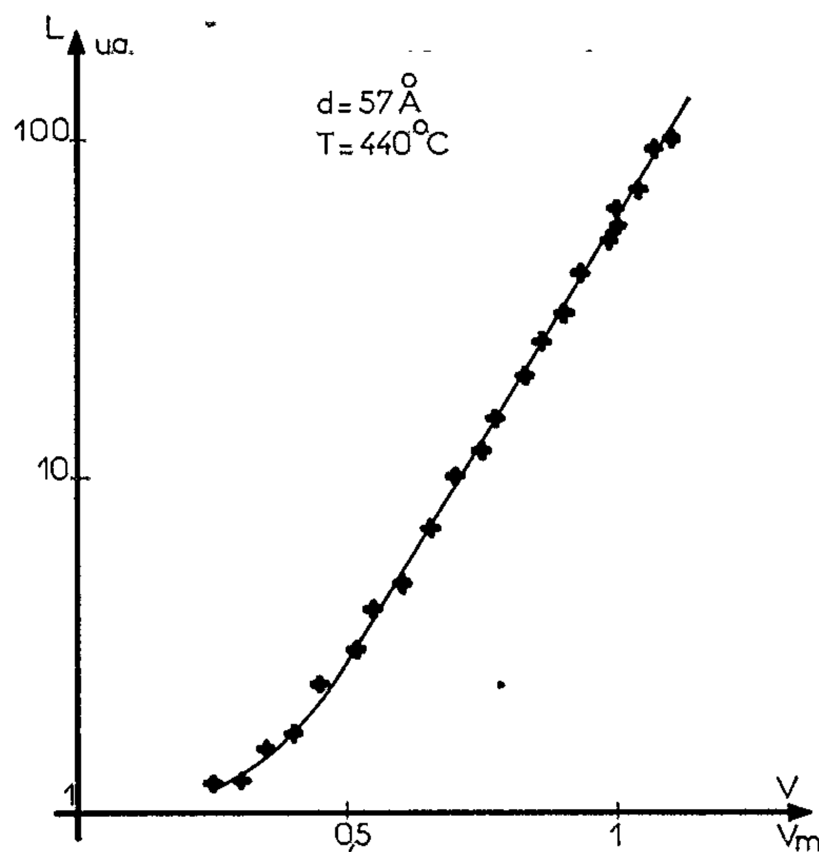


Fig. 2.

Méthode expérimentale. — Les techniques d'évaporation ont déjà été décrites ([2]). Les tensions sont mesurées par un voltmètre à très haute impédance d'entrée; les courants sont mesurés à impédance nulle.

Résultats expérimentaux. — *Stabilisation des caractéristiques électriques.* — Si, à leur sortie de l'évaporateur, les diodes sont polarisées par une tension continue (ou impulsionnelle récurrente) directe (or positif par rapport à l'aluminium), la caractéristique électrique courant/tension n'évolue pas avec le temps; la croissance du courant est assez lente entre le régime de conduction quasi ohmique et le régime où le courant croît très rapidement avec la tension. Il suffit d'appliquer une tension inverse, inférieure à — 0,5 V, pour modifier la caractéristique électrique directe de façon irréversible : le changement de régime de conduction se produit alors plus rapidement; cette nouvelle caractéristique est très stable.

Pour une polarisation inverse continue (ou impulsionnelle), la caractéristique électrique inverse évolue notablement au cours du temps; le coude de cette courbe, correspondant à la fin du régime de conduction ohmique, se déplace vers les tensions élevées puis s'immobilise. Cette stabilisation de la caractéristique inverse permet d'obtenir des caractéristiques électriques reproductibles à plusieurs jours d'intervalle.

Effet photovoltaïque. — Lorsque l'alumine est éclairée, à travers la contre-électrode d'or, par un rayonnement ultraviolet de 2 537 Å de

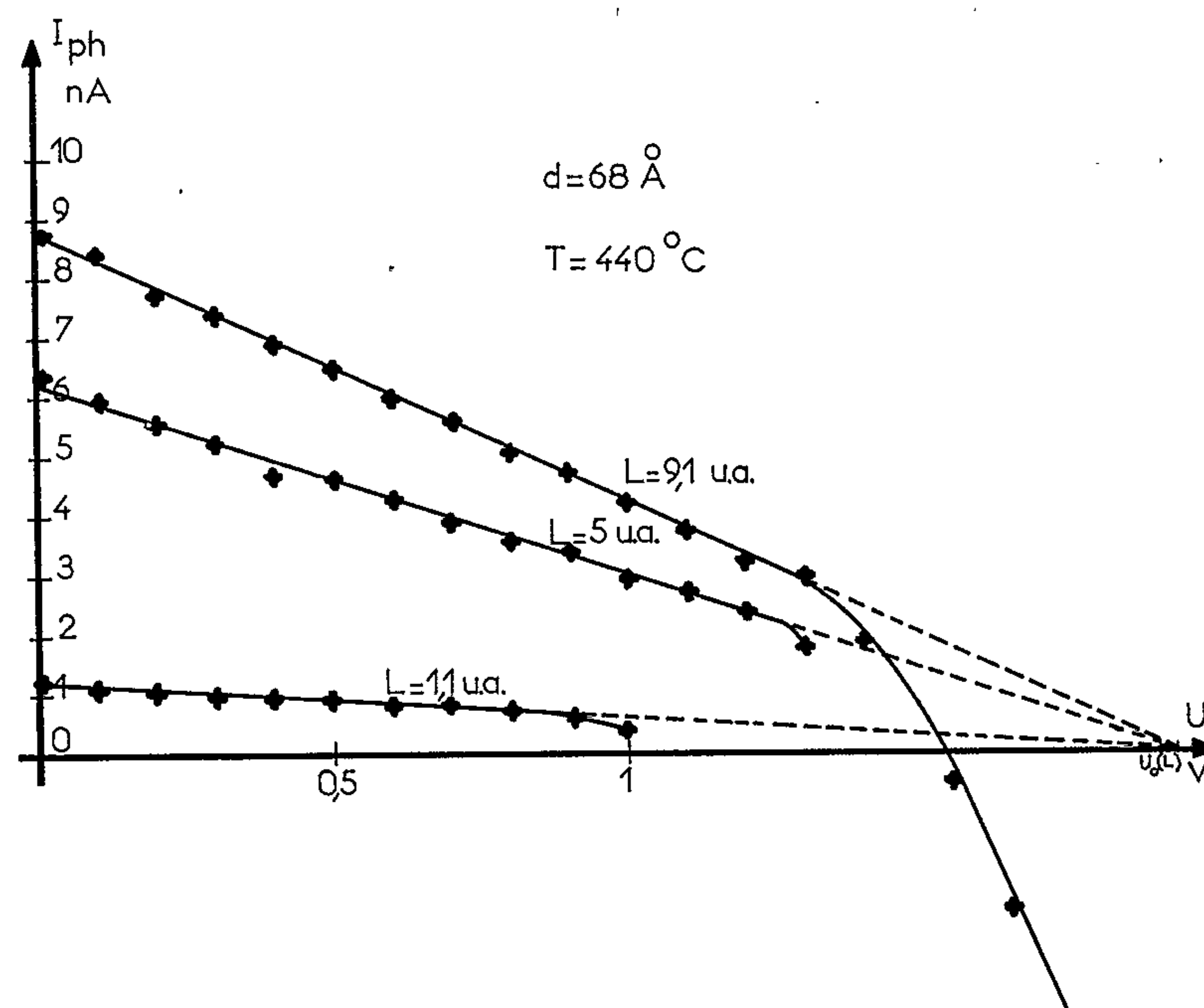


Fig. 3.

longueur d'onde, une tension photovoltaïque V_{ph} apparaît, l'or étant positif par rapport à l'aluminium. Le courant de court-circuit induit par le rayonnement correspond à un déplacement d'électrons de l'or vers l'aluminium, à travers le diélectrique. Cette tension V_{ph} s'établit, avec le temps t, suivant la loi $V_{ph} = V_m(1 - e^{-Kt})$; K est fonction linéaire de la luminance L et varie avec l'épaisseur d du diélectrique, à température d'oxydation donnée (*fig.* 1). En fonction de la luminance L, V_m varie d'abord linéairement, puis logarithmiquement dans un large domaine (*fig.* 2); la pente p de cette caractéristique logarithmique varie avec la température d'oxydation T et l'épaisseur d'alumine. Le courant de court-circuit I_{cc} est proportionnel à L et le rapport I_{cc}/V_m est fonction linéaire de $1/d$. Si la diode est polarisée à basse impédance par une tension continue positive U, le rayonnement ultraviolet induit un photocourant I_{ph} qui décroît linéairement avec U, s'annule et décroît ensuite linéairement, plus rapidement que précédemment (*fig.* 4); dans les domaines de tension où I_{ph} est fonction linéaire de U, les pentes sont proportionnelles à L. En l'absence de pola-

risation, les photoélectrons Au libérés au voisinage de l'interface Al_2O_3/Au sont injectés dans l'isolant et atteignent l'électrode d'aluminium sous l'action du champ électrique interne, alors que les photoélectrons Al libérés au voisinage de l'interface Al/Al_2O_3, là où l'alumine a des propriétés semi-conductrices [3], n'atteignent pas la contre-électrode d'or, car il leur faut travailler contre le champ interne. Il suffit d'abaisser convenablement le niveau de Fermi de l'or par rapport à celui de l'aluminium pour freiner le mouvement des photoélectrons Au et favoriser celui des photoélectrons Al. On détermine, par extrapolation [pour tenir compte de l'effet tunnel photo-assisté [4] et de l'effet Schottky], la tension $U_0(L)$ pour laquelle les

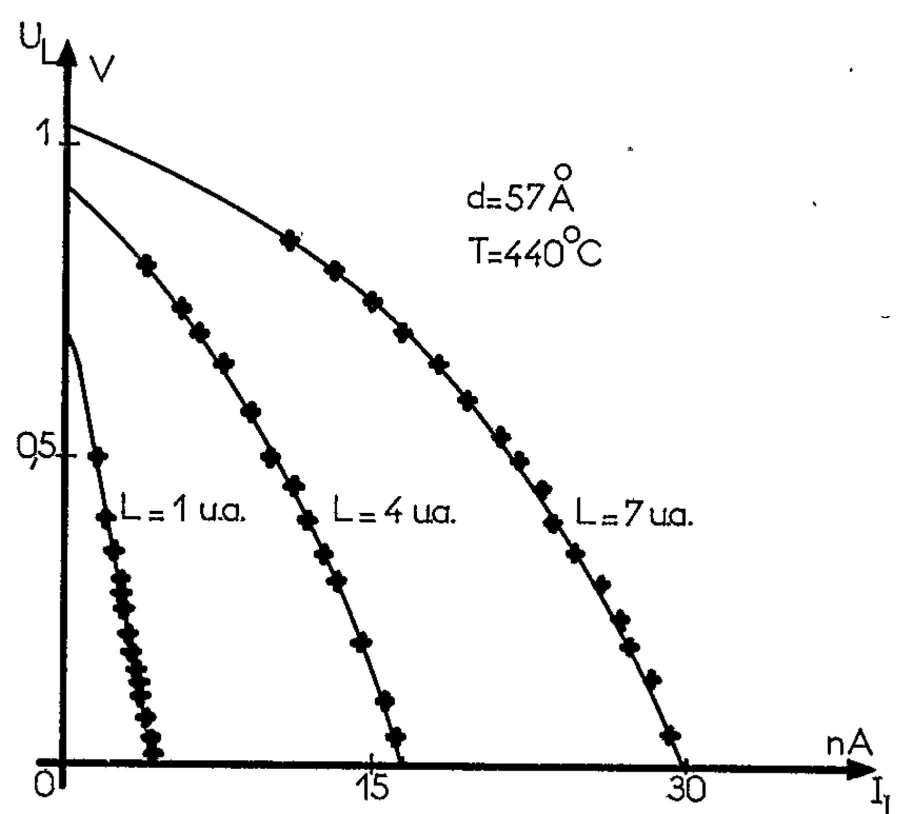


Fig. 4.

photoélectrons Au n'atteindraient plus l'électrode d'aluminium. Pour des températures d'oxydation variant de 360 à 465°C, l'alumine formée est amorphe [5], $U_0(L)$ ne dépend pas de L et vaut en moyenne 1,95 V (*fig.* 3). Deux justifications expérimentales de cette hypothèse de jonction $n^\star$-i-n peuvent être produites :

1° Lorsque la diode éclairée débite sur une charge variable, la tension photovoltaïque de régime V_L varie avec le courant débité I_L, pour différents éclairements. L'aspect des courbes (*fig.* 4) est caractéristique des phénomènes de jonctions [6].

2° La capacité des diodes décroît avec la tension de polarisation inverse et croît avec la tension directe; la variation relative de capacité reste faible (5 à 20 %) et croît avec la tension photovoltaïque obtenue, à luminance donnée [7].

Interprétation. — Considérons une barrière trapézoïdale classique [8]. Soit n le nombre d'électrons en excès sur l'électrode d'aluminium, Φ_{Al} et Φ_{Au} les travaux de sortie de chaque métal par rapport à la bande de conduction de l'Al_2O_3, et d l'épaisseur de diélectrique. Supposons que le nombre

d'électrons qui arrivent par unité de temps sur l'unité de surface de l'électrode d'aluminium soit proportionnel à la luminance et au champ E, soit

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \mathrm{LE} \qquad (\alpha, \text{ facteur de proportionnalité}).$$

Or,

$$\mathrm{E} = \frac{\Phi_{\mathrm{Au}} - \Phi_{\mathrm{Al}}}{d} - \beta n \qquad (\text{où } [\beta] = [\mathrm{V}]\,[\mathrm{L}]^{-1}),$$

d'où

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\alpha \mathrm{L}}{d}(\Phi_{\mathrm{Au}} - \Phi_{\mathrm{Al}}) - \alpha\beta \mathrm{L} n$$

dont la solution est

$$n = \frac{\Phi_{\mathrm{Au}} - \Phi_{\mathrm{Al}}}{d}(1 - e^{-\alpha\beta \mathrm{L} t}).$$

En l'absence de courant de conduction, la tension photovoltaïque égale à $\beta\, nd$ vaut

$$\mathrm{V} = (\Phi_{\mathrm{Au}} - \Phi_{\mathrm{Al}})(1 - e^{-\alpha\beta \mathrm{L} t}) \qquad \text{d'où} \quad \mathrm{U}_0(\mathrm{L}) = \Phi_{\mathrm{Au}} - \Phi_{\mathrm{Al}}.$$

Le courant de court-circuit est proportionnel au nombre d'électrons atteignant l'électrode d'aluminium, soit

$$\mathrm{I}_{cc} = \alpha \mathrm{L} e \frac{\Phi_{\mathrm{Au}} - \Phi_{\mathrm{Al}}}{d}.$$

L'ensemble de nos mesures (54) fait apparaître pour $\mathrm{U}_0(\mathrm{L})$ des valeurs dispersées entre 1,93 et 1,97 V, en accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes ([3]). Si l'oxydation a été trop poussée, on obtient une valeur moyenne de 0,5 V, qui correspondrait à une croissance partielle d'alumine η ([5]).

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) VAN GEEL, PISTORIUS et WINKEL, *Phil. Res. Rep.*, 13, 1958, p. 265.
([2]) TOSSER, RIOLS et THUREAU, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1498.
([3]) POLLACK et MORRIS, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 1503.
([4]) SOMMERS, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 1101.
([5]) HUNTER et FOWLE, *J. Electrochem. Soc.*, septembre 1956, p. 482.
([6]) BUBE, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, Londres, 1960, p. 376.
([7]) SASAKI, *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 1960, p. 177.
([8]) SIMMONS, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 9, 1963, p. 2581.

(*Laboratoire de Physique expérimentale, Faculté des Sciences, Caen, Calvados.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur de nouveaux sulfures doubles de terres rares et de cuivre.* Note (*) de MM. **Régis Ballestracci** et **Erwin Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude des composés sulfurés de cuivre et de terres rares met en évidence un certain nombre de phases. La phase C_0 obtenue pour les terres rares comprises entre Tb et Lu, possède une structure lacunaire de type hexagonal groupe P 3. La terre rare est en (000), le soufre et le cuivre en $\pm$ (1/3, 2/3, z), avec $z_S \sim 0{,}75$, $z_{Cu} \sim 0{,}38$.

Nous décrivons dans cette Note de nouveaux sulfures de terres rares et de cuivre : T_2S_3, n-Cu_2S.

La préparation est la suivante; on chauffe un mélange intime de sulfure de terre rare T_2S_3 et de poudre de cuivre métallique dans un courant d'hydrogène sulfuré. Le produit de la réaction est relativement indépendant

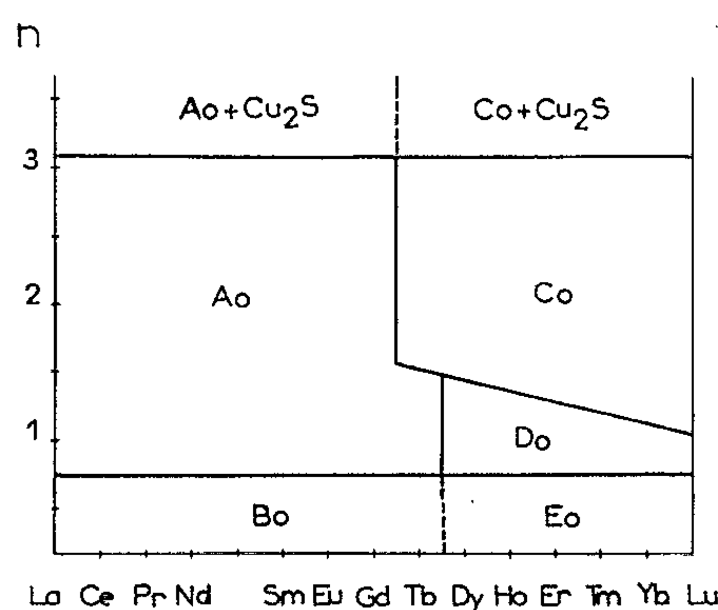


Fig. 1. — Diagramme de phases des composés T_2S_3, n-Cu_2S.

de la température de formation : des composés de même formule moléculaire, mais préparés à 600 et 1400°C ont des paramètres cristallographiques identiques.

La figure 1 précise la séparation des différentes phases. Nous étudions ici la phase C_0 obtenue avec les terres rares comprises entre le terbium et le lutécium; la valeur de n correspondant à la séparation phase C_0, phase D_0 est fonction du numéro atomique : pour le terbium le domaine de la phase C_0 est limité par les valeurs $n = 3$ et $n = 3/2$, pour le lutécium par les valeurs $n = 1$ et $n = 3$.

La structure des sulfures de terres rares et de cuivre appartenant à la phase C_0 est hexagonale; l'indexation du composé Er_2S_3, $3/2\,Cu_2S$ est reproduite dans le tableau I. Les paramètres cristallins des composés limites T_2S_3, $3/2\,Cu_2S$ et T_2S_3, $3\,Cu_2S$ sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de Er_2S_3, 3/2 Cu_2S.
Radiation $\lambda k\alpha$ *du chrome.*

h, k, i, l.	I.	$\sin^2_{obs.}$	$\sin^2_{calc.}$	h, k, i, l.	I.	$\sin^2_{obs.}$	$\sin^2_{calc.}$
0 0 0 1.....	mf	0,03479	0,03394	0 0 0 4.....	tf	0,54531	0,54304
1 0 $\bar{1}$ 0.....	f	0,11670	0,11513	2 0 $\bar{2}$ 2.....	m	0,59883	0,59628
0 0 0 2.....	tf	0,13701	0,13576	1 1 $\bar{2}$ 3.....	m	0,65326	0,65085
1 0 $\bar{1}$ 1.....	F	0,15110	0,14907	1 0 $\bar{1}$ 4.....	m	0,65658	0,65817
1 0 $\bar{1}$ 2.....	mF	0,25265	0,25089	2 0 $\bar{2}$ 3.....	m	0,76755	0,76598
0 0 0 3.....	f	0,30745	0,30546	2 1 $\bar{3}$ 0.....	f	0,80749	0,80591
1 1 $\bar{2}$ 0.....	mF	0,34715	0,34539	2 1 $\bar{3}$ 1.....	F	0,84132	0,83985
1 1 $\bar{2}$ 1.....	mf	0,38073	0,37933	0 0 0 5.....	tf	0,84952	0,84850
1 0 $\bar{1}$ 3.....	m	0,42178	0,42059	1 1 2 4.....	mF	0,88940	0,88843
2 0 2 0.....	tf	0,46251	0,46052	2 1 3 2.....	tF	0,94188	0,94167
1 1 $\bar{2}$ 2.....	f	0,48168	0,48115	1 0 1 5.....	mF	0,96392	0,96363
2 0 $\bar{2}$ 1.....	m	0,49564	0,49146				

TABLEAU II.

Paramètres des composés T_2S_3, $n\,Cu_2S$.

	T_2S_3, 3 Cu_2S.		T_2S_3, 3/2 Cu_2S.	
Tb.............	3,888	6,382	–	–
Dy.............	3,881	6,366	3,913	6,269₅
Ho.............	3,876	6,349	3,906	6,244
Er.............	3,874	6,332	3,898	6,218
Tm.............	3,869	6,303	3,887	6,210
Yb.............	3,871	6,272	3,875	6,198
Lu.............	3,870	6,270	3,868	6,208
Y..............	3,882	6,363	3,909	6,255₅

L'absence d'extinction systématique nous a conduits au groupe le plus probable $P\bar{3}$ (C_{3i}) dans lequel un paquetage compact hexagonal des anions S^{2-} peut être réalisé en position $2d$ ($\pm$ (1/3, 2/3, z)), avec $z \sim 0{,}75$, la terre rare étant dans les sites octaédriques 1 a (000).

La formule moléculaire de ces composés peut être écrite $T_xCu_yS_2$, où x et y peuvent varier dans de larges limites sans changement du type de structure, mais en respectant la relation d'équilibre électrostatique $3x + y = 4$. Lorsqu'on passe de $LuCuS_2$ à $Lu_{2/3}Cu_2S_3$, x varie de 1 à 2/3 tandis que y varie de 1 à 2. On place donc le cuivre dans des positions d'ordre 2 : les positions $2d \pm$ (1/3; 2/3, z). Le cuivre est alors tétracoordiné et se distribue sur les sites $2d$ jusqu'à leur remplissage complet. Nous n'avons pas pu déceler d'ordre de lacunes sur les diagrammes de poudre, bien que des indications pour un tel ordre aient été observées sur des

monocristaux [1]. Le remplissage progressif des sites 2 *d* par Cu est accompagné d'une légère diminution de l'occupation du site 1 *a* par la terre rare.

Nous avons affiné la structure au moyen de la seule quantité observable $I = p.F^2$ pour les composés Er_2S_3, $3/2\,Cu_2S$ et Er_2S_3, $3\,Cu_2S$ (tableaux III, A et B); le paramètre z_S reste pratiquement le même ($z_S = 0,746$), celui de Cu varie légèrement : $z_{Cu} = 0,378$ pour $y = 4/3$ et $z_{Cu} = 0,365$ pour $y = 2$, la distance Er-S (2,74 Å) reste constante, les distances Cu-S varient entre 2,41 Å ($n = 3/2$) et 2,36 Å ($n = 3$), la distance Cu-Cu reste égale à 2,59 Å. La structure est représentée dans la figure 2. Nous remarquons

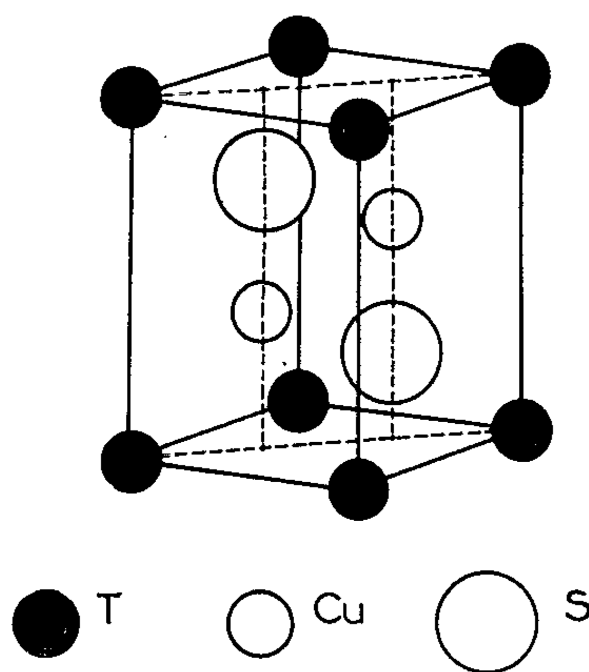


Fig. 2. — Structure des composés T_2S_3, n-Cu_2S.

que l'antitype de la structure existe dans La_2O_3, où les cations La correspondent aux cations Cu, les anions 2 O (1) aux anions 2 S tandis que 1 O (2) correspond à T. Les composés $T_xCu_yS_2$ sont conducteurs. Nous étudions actuellement la phase D_0 et les composés analogues avec l'argent (sous presse).

Tableau III A.

Intensités observées et calculées pour Er_2S_3, $3\,Cu_2S$.

$I_{calc} = pF^2 \exp(-2B\sin^2\theta)$, $z_S = 0,745$, $z_{Cu} = 0,365$.

Cet affinement donne une valeur de R = 4 %, avec B = 0,5.

h, k, l.	I_{obs}.	I_{calc}.	ΔI.
1 0 1	2 829	2 655	+174
1 0 2	3 429	3 415	+ 14
1 1 0	3 846	3 790	+ 56
1 0 3	1 281	1 270	+ 11
2 0 1	1 208	1 446	−236

TABLEAU III B.

Intensités observées et calculées pour Er_2S_3, 3/2 Cu_2S.

$z_S = 0,746$, $z_{Cu} = 0,378$, $R = 6,5\,\%$, avec $B = 2,6$.

h, *k*, *l*.	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$	ΔI.
0 0 1	480	534	− 54
1 0 0	293	231	+ 62
1 0 1	2 660	2 598	+ 62
1 0 2	2 521	2 439	+ 82
1 1 0	4 717	4 989	−272
1 0 3	1 392	1 198	+194
2 0 1	1 073	1 181	−108

Les composés TMS_2 de terres rares et de métaux du groupe I_A(Li, Na, K) ont été étudiés précédemment [(2), (3), (4)].

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Communication personnelle de M. le Professeur Flahaut.

(2) R. BALLESTRACCI et E. F. BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 1964, p. 512.

(3) R. BALLESTRACCI et E. F. BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 1965, p. 136.

(4) R. BALLESTRACCI et E. F. BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 1965, p. 207.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, B. P. n° 319, *Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269, *Isère*.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Influence de la déformation plastique sur la croissance en solution aqueuse de cristaux de bromure de potassium.* Note (*) de MM. **Jean Serughetti** et **Henri Saucier**, présentée par M. Jean Wyart.

Sur des cristaux de KBr déformés par flexion ou par compression, on a étudié, à l'aide du microscope interférométrique et par mesures planimétriques, la vitesse de croissance, Elle augmente à peu près proportionnellement à la déformation.

Les éprouvettes utilisées sont obtenues par clivage d'un cristal de KBr préparé par la méthode de Kyropoulos. Pour obtenir des éprouvettes identiques les cristaux ont été irradiés aux rayons γ provenant d'une source au cobalt 60; après clivage suivant {100}, ils ont été recuits à 700° afin d'éliminer en partie les dislocations. Suivant le mode de déformation nous obtenons des formes de croissance différentes.



Fig. 1. — Croissance d'un cristal de KBr déformé par flexion dans une solution aqueuse de KBr.

1. *Cristaux déformés par flexion.* — Le cristal est déformé dans l'air puis placé dans une solution aqueuse sursaturée de KBr pur. On observe des zones où la croissance se fait parallèlement au cristal. Dans d'autres cas se développe une face en dents de scie (*fig.* 1) ou constituée de blocs nettement séparés analogues à ceux observés sur le chlorure de sodium par Z. Gyulai (¹).

2. *Cristaux déformés par compression.* — Le cristal s'accroît par strates discontinues; il se forme des créneaux, qui disparaissent par croissance latérale, tandis que d'autres apparaissent (*fig.* 2).

Nous avons comparé en lumière monochromatique au microscope interférentiel (²) la croissance en solution aqueuse d'une face (100) d'un cristal de KBr déformé par compression et celle d'une face (100) d'un cristal non déformé. Le gradient de concentration a été déterminé dans les deux cas à partir des courbes d'égale concentration en choisissant les zones où ce

gradient est normal à la face. Nous avons utilisé des éprouvettes de $1 \times 1 \times 10$ mm (dimensions à 10 % près) que nous plaçons dans une cuve de $25 \times 32 \times 1$ mm. On ajoute alors une solution de KBr saturée à 35°. L'ensemble est chauffé au-dessus de la température de saturation de

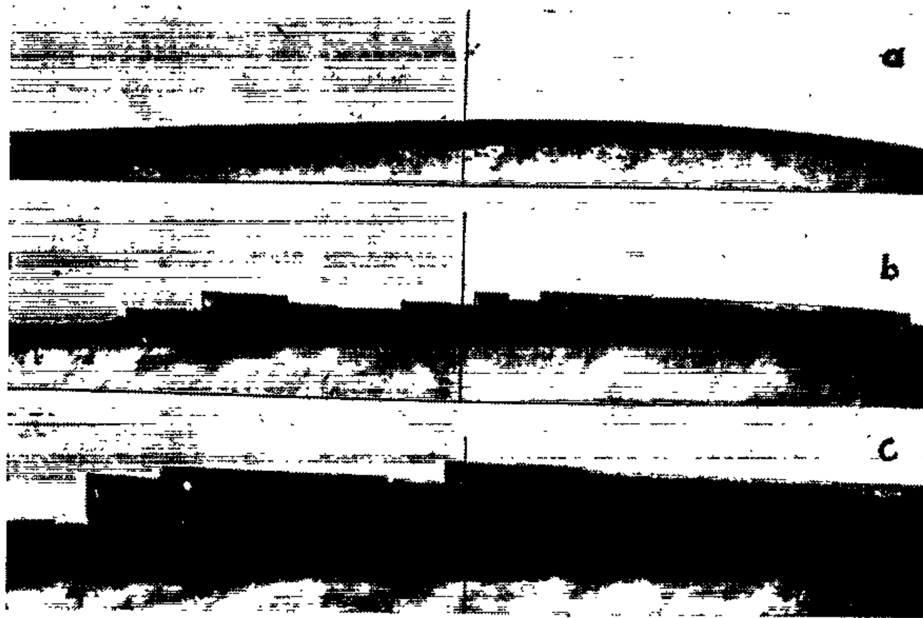


Fig. 2. — Évolution de la face (100) d'un cristal de KBr déformé par compression au cours de la croissance. (*a*) avant croissance; (*b*) après 4 mn; (*c*) après 8 mn. (G × 30.)

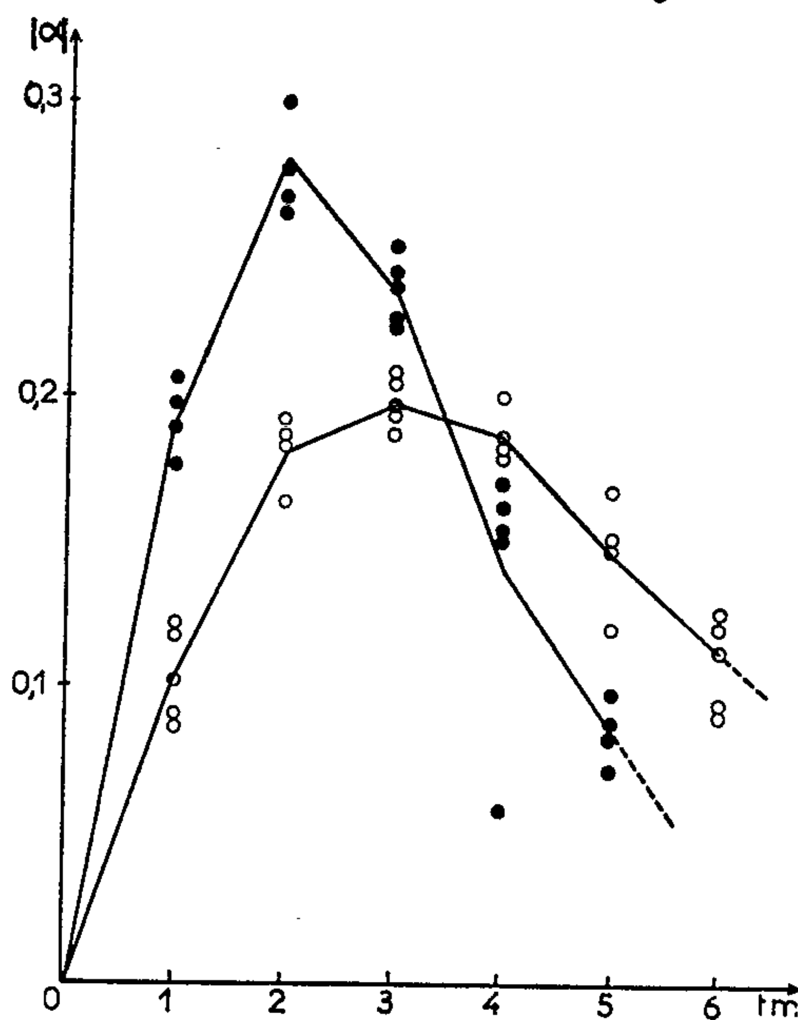


Fig. 3. — Variation de $|\alpha|$ en fonction du temps au voisinage d'une face (100) pour cristaux non déformés (cercles blancs) et cristaux déformés (cercles noirs). (Déformation : $\varepsilon = 1$ %.)

la solution pour éviter la formation de germes parasites dans la cuve. On laisse refroidir lentement. Au début de la manipulation apparaissent des courbes d'égale concentration dues à la dissolution, puis la température de la solution s'abaissant, les franges sont remplacées par une teinte plate

dans toute la solution. La croissance débute alors; à partir de l'instant $t = 0$ correspondant à cette teinte plate, nous photographions la solution à intervalles réguliers jusqu'au moment où les franges sont en nombre insuffisant pour les mesures. Les clichés sont ensuite passés au microphotodensitomètre.

Les franges qui apparaissent proviennent de la différence Δ des chemins optiques de deux faisceaux, distants l'un de l'autre de 0,3 mm; l'un traverse la solution au voisinage du cristal, l'autre à une plus grande distance $\Delta = e(n - n')$, n' et n étant les indices de réfraction au voisinage et à grande distance du cristal.

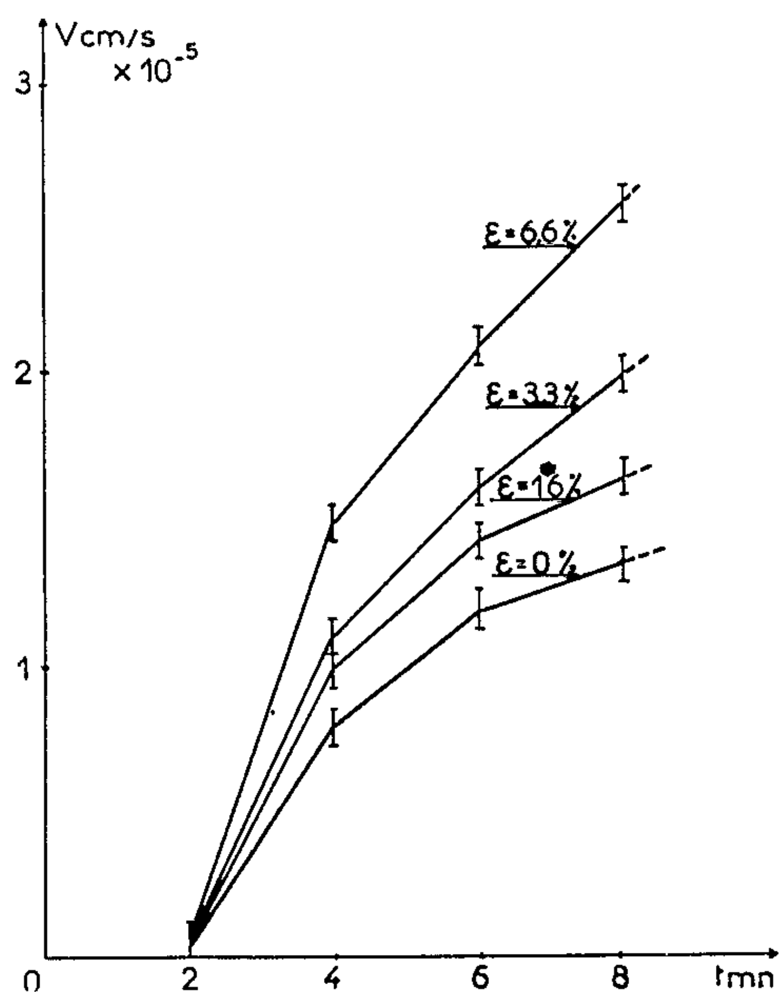


Fig. 4.

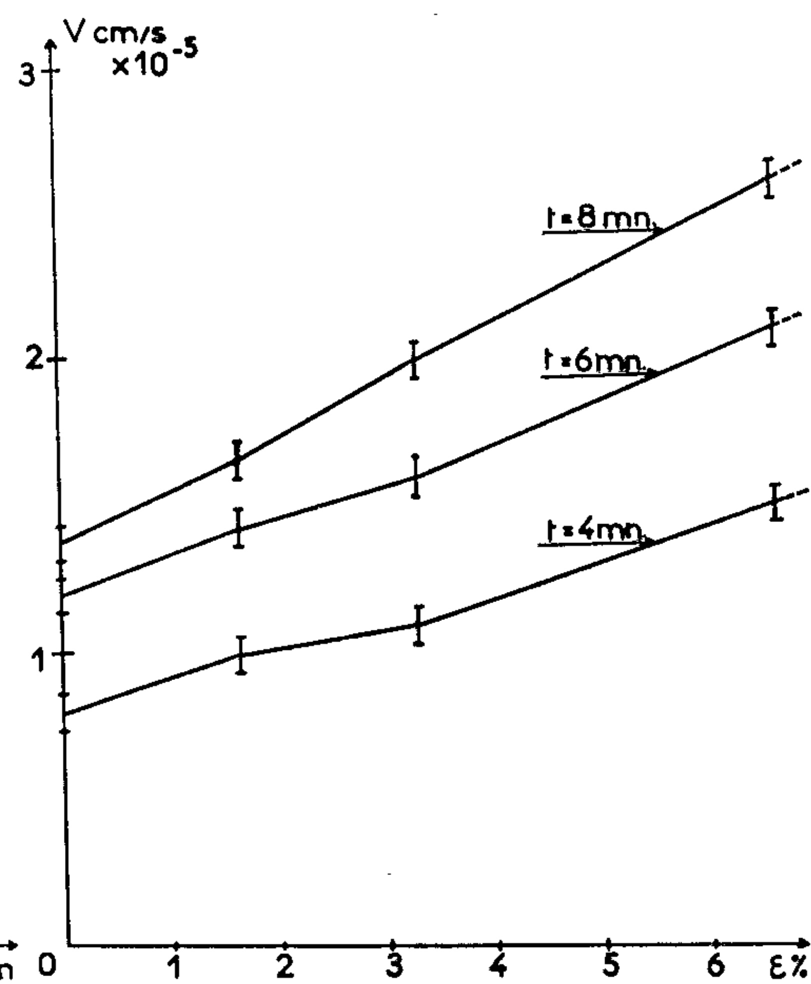


Fig. 5.

Fig. 4. — Vitesse de croissance de la face (100) de cristaux ayant subi des déformations ε différentes.
Fig. 5. — Vitesse de croissance de la face (100) en fonction de la déformation.

Dans le cas où l'on peut considérer la cuve comme infiniment grande par rapport au cristal, la concentration à grande distance, et par conséquent n, restent constants. Il n'en est pas ainsi dans notre cas. Il y a là une source d'erreur dont il faut tenir compte. Nous avons étudié le retard optique en fonction de la distance x d'un point de la solution au bord du cristal $\Delta = f(x)$. Nos résultats numériques ont pu être représentés par une fonction empirique de la forme $\Delta = \Delta_0 - [Ax/(Bx + 1)]$. Les coefficients A et B ont été déterminés par la méthode des moindres carrés ([3]).

Si nous considérons la tangente au point $\Delta(0, \Delta_0)$ aux instants $t = 1$, 2, 3, 4, 5, 6 mn et son coefficient angulaire $\alpha = (d\Delta/dx)_{x=0}$, $|\alpha|$ est lié linéairement au gradient de concentration $(dC/dx)_{x=0}$ et lié aussi à la vitesse

de croissance. Nous avons représenté sur la figure 3 la variation de $|\alpha|$ en fonction du temps pour des cristaux déformés et des cristaux non déformés. Au début le gradient de concentration est faible, la température de la solution étant encore élevée. Lorsque cette dernière se refroidit, la sursaturation, et par conséquent le gradient de concentration vont augmenter. Par la suite la solution commençant à s'appauvrir dans l'ensemble de la cuve, le gradient de concentration va diminuer. Nous avons veillé à faire les mesures dans les zones où le bord du cristal restait vertical; le gradient de concentration restait alors parallèle au plan de la lame. Il apparaît nettement qu'au début de la croissance le cristal déformé croît plus vite que le cristal non déformé; au bout d'un certain temps les vitesses diminuent par suite de l'appauvrissement de la solution. La courbe qui lui correspond recoupe alors celle du cristal non déformé.

D'autres expériences ont été faites en photographiant à intervalles réguliers la face (100) en voie de croissance et en mesurant au planimètre l'augmentation de sa surface. Les résultats représentés sur la figure 4 montrent d'une façon plus directe l'augmentation de la vitesse de croissance due à la déformation. Sur la figure 5 on constate que dans le domaine où nous avons opéré il existe une relation à peu près linéaire entre ces deux variables.

Les phénomènes observés, qui sont à rapprocher de ceux décrits par Fordham (4) sur le nitrate d'ammonium, peuvent s'interpréter dans le cadre de la théorie de Kossel et Stranski. La vitesse de croissance observée est plus grande dans le cas des cristaux déformés que dans le cas des cristaux non déformés car l'existence des gradins dus aux plans de glissement et aux dislocations réduit l'importance du rôle de la germination.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) Gyulai, *Z. Physik*, n° 176, 1963, p. 370-379.

(2) S. Goldsztaub et M. Quivy, *Comptes rendus*, 235, 1962, p. 970.

(3) Ces calculs ont été effectués au Centre de Calcul électronique de la Faculté des Sciences de Strasbourg par les soins de M. R. Strosser.

(4) S. Fordham, *Disc. Faraday Soc.*, n° 5, 1949, p. 117-119.

(*Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie,*
Faculté des Sciences, 1, rue Blessig, Strasbourg, Bas-Rhin.)

LUMINESCENCE. — *Effet renforçateur du rayonnement infrarouge sur la luminescence de* (Zn, Cd) S : Mn *excité par les rayons* α*; étude des scintillations individuelles.* Note (*) de M. **André Geoffroy**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a étudié l'action renforçatrice du rayonnement infrarouge sur l'émission lumineuse globale et sur les scintillations individuelles dans (Zn, Cd) S : Mn excité par les rayons α du ^{210}Po.

L'action du rayonnement infrarouge, sur la photoluminescence X et sur l'émission des scintillations α de certains sulfures activés au manganèse, produit des effets analogues. En particulier, on observe un renforcement permanent de la luminescence, lorsqu'on soumet ces sulfures à l'action simultanée de l'infrarouge et des rayons α (ou X).

Les sulfures étudiés avaient la composition en poids suivante : 50 % CdS, 50 % ZnS; 2.10^{-3}g Mn/g ZnCdS. Certains étaient coactivés avec 5.10^{-6}g Au/g ZnCdS. Toutes les mesures ont été faites à la température ambiante.

Mesures en lumière globale. — Nous avons procédé à l'étude des variations de l'émission en lumière globale pour une grande densité de scintillations α. L'excitation des produits était obtenue à l'aide de sources α de ^{210}Po (5,3 MeV) de différentes activités.

Une lampe à ruban de tungstène munie d'un filtre passe-haut ($\lambda \geqq 7\,500$ Å) constituait la source infrarouge.

La figure 1 montre une courbe typique de variation de la luminescence globale des scintillations α en fonction du temps, avec et sans irradiation infrarouge.

On définit le coefficient de renforcement par $\rho = L_{\alpha+IR}/L_\alpha$ ($L_{\alpha+IR}$, luminance sous l'action simultanée des rayons α et de l'infrarouge; L_α, luminance sous la seule action des rayons α).

Le renforcement augmente avec l'intensité infrarouge comme le montre la figure 2. On remarque que pour les fortes intensités ρ tend vers une valeur limite, qui est d'autant plus grande que l'activité de la source α est plus élevée. Notons que dans le cas de l'électrorenforcement en excitation α, ρ croît constamment avec le champ [1].

Le renforcement se distingue par une inertie importante se traduisant par une lente montée de la luminescence au moment de l'irradiation infrarouge et surtout par une décroissance très lente après sa suppression (*fig.* 1).

Étude des scintillations individuelles. — Nous avons étudié les scintillations α individuelles pour voir si l'effet renforçateur observé en lumière globale correspondait à une augmentation de l'amplitude maximale des scintillations sous l'action du rayonnement infrarouge.

Différents travaux ont été faits sur l'action du champ électrique sur les scintillations α individuelles [(2), (3), (4)]. Henck et Coche ont montré, récemment, que la hauteur de ces scintillations pouvait être augmentée par le champ. Nous avons repris pour notre étude la méthode employée par ces derniers.

Le dispositif expérimental comprenait un photomultiplicateur 53 AVP refroidi à — 50°C et un sélecteur à un canal qui permettait d'obtenir la répartition en amplitudes des impulsions électriques recueillies à la sortie du phototube et préalablement amplifiées.

Les sulfures utilisés sont de mauvais scintillateurs en raison de leur faible rendement lumineux et de leur grande constante de temps [(4), (5)] ($\tau \sim 3.10^{-4}$ s). Par comparaison avec un scintillateur ZnS : Ag, de

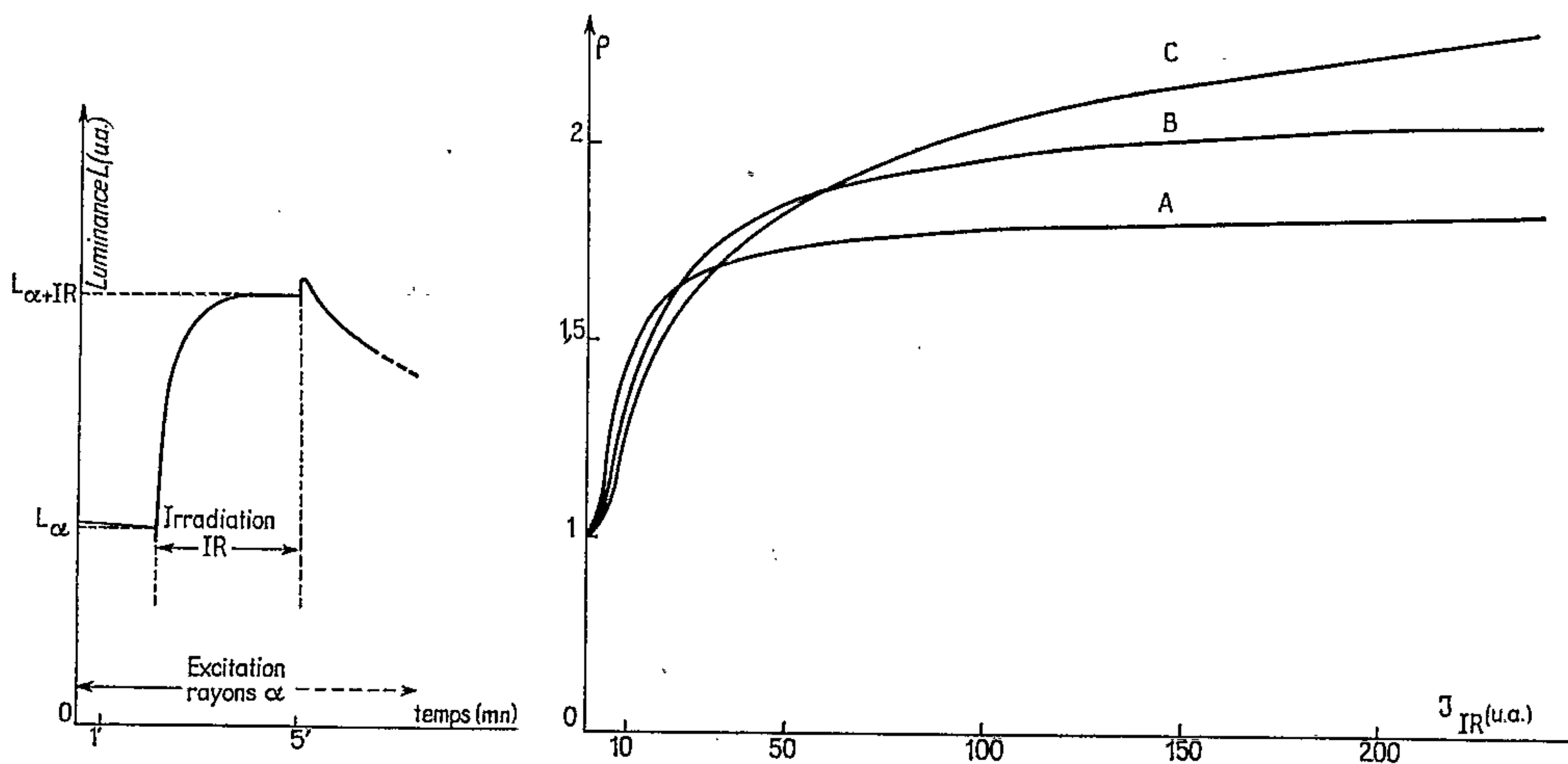


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Renforcement de la luminescence globale des scintillations sous l'action de l'infrarouge.

Fig. 2. — Variation du coefficient de renforcement ρ avec l'intensité infrarouge. Les courbes A, B, C correspondent à des activités de la source α égales respectivement à 1, 7 et 10 mCi.

rendement connu, nous avons estimé à 2.10^{-3} le rendement de nos sulfures. Par ailleurs, du fait de la distance entre la source α et le scintillateur, les particules α pénétraient dans le sulfure avec une énergie de 3 MeV environ. Or le sulfure activé au manganèse émet des photons d'énergie moyenne égale à 2,10 eV, par conséquent une scintillation correspondait approximativement à un flux de 2 800 photons. Compte tenu de la géométrie et de la transmission du montage optique, nous pouvons admettre, en gros, que la photocathode recevait 700 photons par scintillation.

Pour éviter le phénomène d'empilement, nous avons utilisé des sources α de faible activité ($\sim 1\,\mu$Ci). La constante de temps RC du circuit anodique

était égale à 0,75 μs; par suite, une scintillation engendrait plusieurs impulsions électriques.

Au cours d'une scintillation, le nombre de photons reçus par la photocathode dans le temps t est donné par $n = n_0 (1 - e^{-t/\tau})$ avec $\tau = 3.10^{-4}$s. Supposons qu'un photon ait donné naissance à un premier photoélectron; calculons la probabilité pour que d'autres photoélectrons soient extraits dans un court intervalle de temps t qui suit l'extraction du premier. On choisit arbitrairement $t = 4$ RC = 3 μs, la valeur maximale de n est alors égale à 7 pour $n_0 = 700$. Par ailleurs, la probabilité P_x pour que n photons produisent x photoélectrons est évaluée à partir de la relation ([6]) :

$$P_x = \frac{(an)^x e^{-an}}{x!},$$

où $n = 7$ et a représente l'efficacité de la photocathode égale à 0,02 pour des photons de 2,1 eV. On trouve $P_{x=0} = 0{,}87$, $P_{x=1} = 0{,}12$, $P_{x=2} = 0{,}009$.

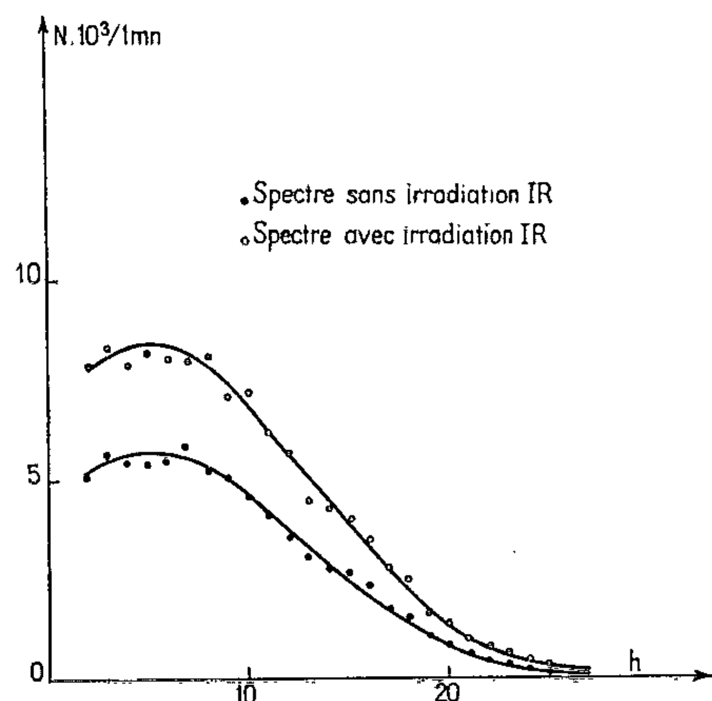


Fig. 3.

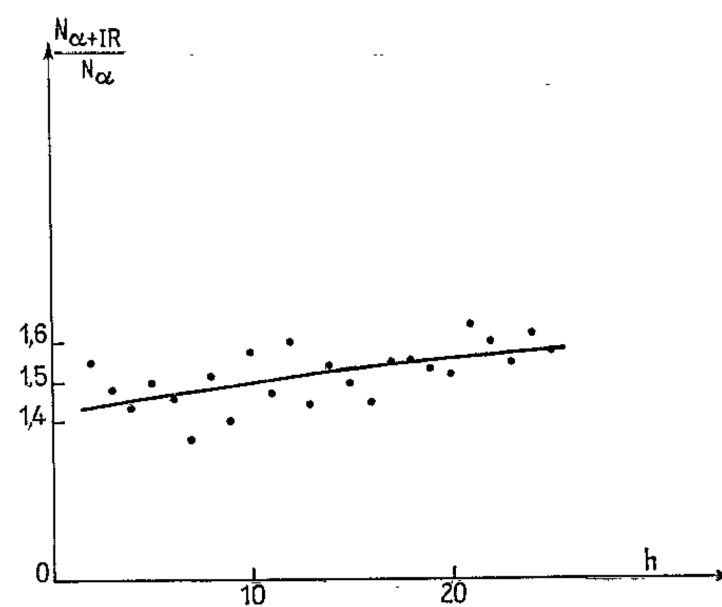


Fig. 4.

Fig. 3. — Spectres différentiels des impulsions électriques.
En abscisse, la hauteur h des impulsions.
En ordonnée, le nombre d'impulsions par minute.

Fig. 4. — Variation du rapport $N_{\alpha+IR}/N_\alpha$ en fonction de la hauteur h des impulsions électriques.

Ces valeurs indiquent que dans l'intervalle de temps 3 μs qui suit l'extraction d'un premier photoélectron, la probabilité d'en extraire un deuxième est égale à 12 %. Le spectre des impulsions possède donc essentiellement deux composantes : l'une à un photoélectron, l'autre à deux photoélectrons.

La figure 3 donne un exemple de spectres différentiels obtenus avec et sans irradiation infrarouge.

On voit que le rayonnement infrarouge a pour effet d'augmenter le nombre des impulsions. Si cet effet est dû à une augmentation du nombre des photons émis dans les premiers instants de la scintillation, alors la probabilité $P_{x=1}$ doit augmenter aux dépens de la probabilité $P_{x=0}$.

Dans leur étude sur l'action renforçatrice du champ électrique E, Henck et Coche ont montré que si la probabilité $P_{x=1}$ augmente, le rapport $N_{\alpha+E}/N_{\alpha}$, pour une amplitude donnée h, du nombre des impulsions avec et sans champ électrique était une fonction croissante de h [4]. Sur la figure 4, on constate une légère augmentation du rapport $N_{\alpha+IR}/N_{\alpha}$ avec h. Il semble donc bien que le flux lumineux émis pendant les premières microsecondes de la scintillation α soit augmenté par le rayonnement infrarouge, résultat analogue à celui signalé en électrorenforcement [4].

Il se peut aussi que le rayonnement infrarouge amplifie le fond lumineux qui accompagne la scintillation. Ceci se produirait quand, tous les centres luminogènes du canal d'excitation ayant été excités, les électrons diffusent à partir de ce canal. Dans ce cas la scintillation elle-même ne serait pas renforcée par l'infrarouge. Cette amplification qui provoquerait une augmentation des impulsions à un photoélectron a été envisagée par Messier et Mattler [3] dans l'action du champ électrique.

On peut supposer que le rayonnement infrarouge amène des électrons de la bande de valence à certains centres non radiatifs situés près de cette bande. Les trous libres ainsi formés migreraient vers des centres radiatifs non excités et seraient capturés par ces niveaux. Ce qui permettrait à un plus grand nombre d'électrons de la bande de conduction de recombiner radiativement.

Des mécanismes semblables ont été également envisagés pour rendre compte de l'action extinctrice [7] ou renforçatrice [[8], [9]] du champ électrique ou de l'infrarouge sur l'émission de certains sulfures diversement activés.

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) J. Mattler, *The Electrochemical Society*, Spring Meeting, Philadelphia, May 3-7, 1959.
(2) G. F. Alfrey et K. N. R. Taylor, *J. Electronics and Control*, 4, 1958, p. 417.
(3) J. Messier et J. Mattler, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3822.
(4) R. Henck et A. Coche, Communication, *Congrès Luminescence*, Hull, 1964; R. Henck, *Thèse*, Strasbourg, 1965.
(5) H. W. Leverenz, *Luminescence of Solids*, J. Wiley, 1950, p. 255.
(6) G. Pfeffer, H. Lami, G. Laustriat et A. Coche, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1035.
(7) K. N. R. Taylor, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1689.
(8) P. Jaszczyn, *Conférence de Greifswald, Physic und Chemie der Kristallphosphore*, 1959.
(9) H. Gobrecht, H. E. Gumlich et zum Bruch, *Z. Physik*, 162, 1961, p. 169.

(*Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique du nitrate de strontium irradié.* Note (*) de M. **Pierre Petit**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude par R. P. E. de trois centres créés par irradiation aux électrons de 1,5 MeV dans le nitrate de strontium. Ces centres sont attribués aux radicaux NO_3, NO_3^{2-} et NO_2.

1. Introduction. — Les radicaux NO_3, NO_3^{2-}, NO_2, ont déjà été observés dans plusieurs nitrates irradiés. En particulier, dans $Sr(NO_3)_2$ irradié aux γ et aux X, Zdansky et Sroubek ont observé à 300°K le radical NO_2 (1) et à 90°K le radical NO_3^{2-} (2). Dans $NaNO_3$ irradié, Adde a montré que le radical NO_2 était piégé à 77°K (3) et avait des orientations fixes, puis subissait des réorientations rapides par activation thermique lorsque la température s'élevait (4). NO_3 a été étudié dans $NaNO_3$ (5) et KNO_3 (6) à 77°K, température à laquelle il est très instable.

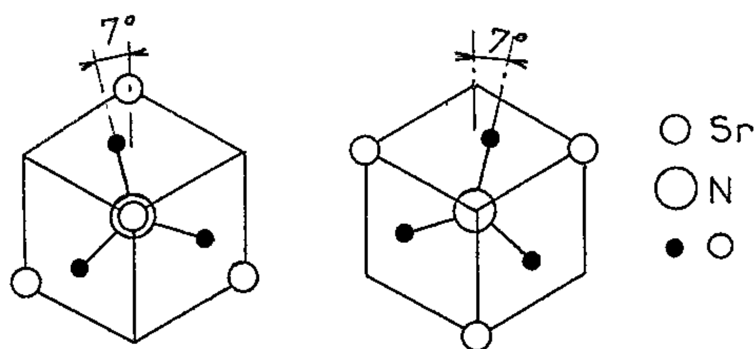


Fig. 1. — Projection sur un plan perpendiculaire à une diagonale de 2 molécules consécutives de cette diagonale.

L'utilisation d'une cavité hyperfréquence (7) permettant l'irradiation par des électrons de 1,5 MeV et l'observation simultanée des spectres de R.P.E. de 20 à 300°K, nous a permis d'étudier le radical NO_3 dans $Sr(NO_3)_2$ à 77°K. Nous avons pu préciser, dans ce cristal, les composantes des tenseurs g et K à 77°K de ce radical, ainsi que celles des radicaux NO_3^{2-} et NO_2 à cette même température.

2. Cristallographie. — La structure cristallographique du nitrate de strontium correspond au groupe d'espace T_h^6. La maille cristalline est cubique et la cellule de base comprend 8 molécules. L'ion nitrate NO_3^- est situé dans un plan perpendiculaire à une diagonale du cube. Les atomes d'oxygène se trouvent aux sommets d'un triangle équilatéral dont l'atome d'azote occupe le centre. Les quatre positions de NO_3^- correspondant aux quatre diagonales du cube sont physiquement équivalentes. Il y a identité entre les axes trigonaux des ions nitrates et ceux du cristal. De plus, deux ions nitrates consécutifs d'une même diagonale ont leurs axes de symétrie binaires décalés de $\pm 7°$ par rapport aux axes correspondants du cristal (*fig.* 1).

Des monocristaux de $Sr(NO_3)_2$ ont été obtenus au laboratoire par évaporation lente à 20°C d'une solution saturée. Ils sont fixés au support tournant, soit suivant une diagonale [111], soit suivant un des axes binaires $[0\bar{1}1]$ correspondant à celle-ci. Les spectres de R.P.E. sont enregistrés pour des orientations particulières du cristal correspondant aux directions [100], [111], [211] et [011] parallèles à H_0.

3. Spectres observés. — Nous avons reporté dans le tableau I, les valeurs des composantes des tenseurs g et K des centres étudiés. Ces composantes sont déterminées à partir des spectres observés, en tenant compte dans l'hamiltonien de spin [8] des termes du deuxième ordre. Pour les trois radicaux étudiés, le spin électronique effectif est $S = 1/2$ et le spin nucléaire est celui du noyau d'azote ($I_{^{14}N} = 1$). Dans ce tableau, les valeurs sont comparées à celles obtenues dans $NaNO_3$, KNO_3, $Sr(NO_3)_2$ et $NaNO_2$.

Tableau I.

Centre A.		$Sr(NO_3)_2$.	$NaNO_3$ [5].	KNO_3 [6].
NO_3 (77°K).	$g_{\parallel}$	$2{,}0030 \pm 0{,}0004$	2,0022	2,0031
	$g_{\perp}$	$2{,}0259 \pm 0{,}0004$	2,0217	2,0232
	$A_{\parallel}$ (G)	$4{,}35 \pm 0{,}2$	4,11	4,31
	$A_{\perp}$ (G)	$3{,}40 \pm 0{,}2$	3,51	3,45
Centre B.				$Sr(NO_3)_2$ [2] (90°K).
NO_3^{2-} (77°K).	$g_{\parallel}$	$2{,}0019 \pm 0{,}0004$	–	2,0019
	$g_{\perp}$	$2{,}0060 \pm 0{,}0004$	–	2,0060
	$A_{\parallel}$ (G)	$67{,}5 \pm 0{,}5$	–	68,8
	$A_{\perp}$ (G)	$35{,}5 \pm 0{,}5$	–	37,3
Centre C.			$NaNO_3$ [9].	$Sr(NO_3)_2$ [1].
NO_2 (300°K).	$g_{\parallel}$	$2{,}0055 \pm 0{,}0004$	2,0059	2,0054
	$g_{\perp}$	$1{,}9976 \pm 0{,}0004$	1,9982	1,9975
	$A_{\parallel}$ (G)	$50{,}5 \pm 0{,}5$	53,4	50
	$A_{\perp}$ (G)	$58{,}0 \pm 0{,}5$	58,5	59
Centre C.			$NaNO_3$ [3].	$NaNO_2$ [10].
NO_2 (77°K).	g_a	$2{,}0057 \pm 0{,}0004$	2,0058	2,0057
	g_b	$2{,}0018 \pm 0{,}0004$	2,0014	2,0015
	g_c	$1{,}9922 \pm 0{,}0004$	1,9915	1,9910
	$\langle g \rangle$	1,9999	1,9996	1,9994
	A_a (G)	$50{,}5 \pm 0{,}5$	51,0	49,5
	A_b (G)	$68{,}1 \pm 0{,}5$	70,9	67,9
	A_c (G)	$48{,}4 \pm 0{,}5$	48,6	46,9
	I (G)	55,7	56,9	54,7

1° *Irradiation et observation à 77°K.* — Le spectre observé après une irradiation à 77°K à faible dose (10^{18} eV.g^{-1} en quelques minutes) correspond à plusieurs centres différents ayant tous la symétrie axiale. Ainsi que le montre le tableau I, l'un de ces centres, noté A, est similaire à celui

observé dans $NaNO_3$ [5] et KNO_3 [6] à la même température, et nous l'attribuons de ce fait au radical libre NO_3.

Le radical NO_3 se trouve dans les sites NO_3^-. De ce fait, pour une orientation donnée du cristal, un à quatre triplets peuvent être observés suivant l'orientation des sites par rapport à H_0. Cette structure de triplet indique une faible interaction hyperfine avec un seul noyau d'azote ($I_N = 1$). Le nombre de centres NO_3 créés par seconde à 77°K est bien supérieur à celui des autres radicaux observés. Ceci indique que l'énergie de formation du centre A à 77°K est faible. D'autre part, ainsi que dans $NaNO_3$, ce centre est instable à 77°K, et sa demi-durée de vie varie de 6 à 8 mn suivant les cristaux de $Sr(NO_3)_2$ étudiés. Il disparaît presque instantanément par élévation de la température au-dessus d'une valeur voisine de 115°K.

Le centre B est identique à celui observé et étudié par Zdansky et Sroubek à 90°K [2] et que ceux-ci attribuent à NO_3^{2-}. Ce centre se distingue facilement dans le spectre observé, car les raies qui le composent se saturent très facilement. Chaque position du centre par rapport à H_0 donne un triplet correspondant à une forte interaction hyperfine avec un seul noyau d'azote. Ce triplet disparaît presque instantanément lorsque le cristal est réchauffé au-dessus d'une valeur voisine de 180°K.

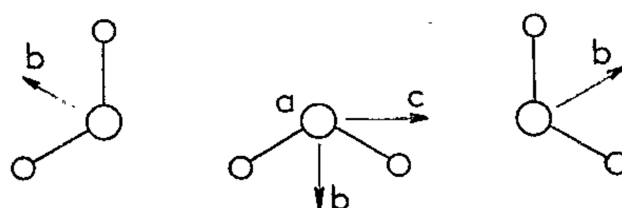


Fig. 2. — Trois positions de NO_2 piégé à 77°K dans un site NO_3^-. Axes des tenseurs g et K.

Les autres centres créés à 77°K se situent au voisinage de $g = 2$ et ne possèdent pas de structure hyperfine résolue.

2° *Irradiation à* 300° K. *Observation à température variable entre* 300 et 77° K. — L'irradiation à 300°K ne produit pas les radicaux NO_3 et NO_3^{2-}, instables à cette température. Pour des doses de rayonnement de 10 à 100 fois supérieures à celles nécessaires à la formation de NO_3 apparaît à 300°K un centre C. Celui-ci a été étudié à cette température par Zdansky et Sroubek [1] et a été attribué au radical NO_2.

Nous avons tout d'abord observé ce centre à 300°K où le spectre possède la symétrie axiale suivant les diagonales du cube. De même que pour NO_3 et NO_3^{2-}, le spectre est composé de quatre triplets plus ou moins confondus suivant la position de H_0 par rapport aux quatre sites NO_3^-. Les triplets correspondent à l'interaction hyperfine avec un noyau d'azote. Les caractéristiques de ce spectre sont rappelées dans le tableau I où nous les comparons à celles obtenues dans $NaNO_3$ [9] et $Sr(NO_3)_2$ [1] à 300°K.

A 77°K, le spectre du centre C se compose d'un nombre élevé de raies dont le chevauchement rend difficile l'étude détaillée en fonction de l'orientation du cristal. En comparant les spectres obtenus à différentes températures, entre 300 et 77°K, à ceux du radical NO_2 dans $NaNO_3$ [(3), (4)], nous avons pu, pour certaines orientations particulières du cristal, montrer que ce centre était le radical NO_2 et que son comportement dans $Sr(NO_3)_2$ était semblable à celui dans $NaNO_3$. A 77°K, le radical NO_2 est piégé dans des sites NO_3^-. Il possède trois positions d'équilibre possibles décalées de 120° (*fig.* 2).

L'écart de ± 7 entre les axes de symétrie des deux ions NO_3^- situés dans des plans parallèles consécutifs double le nombre des sites possibles pour NO_2. Cette valeur élevée du nombre de positions de NO_2 explique la complexité du spectre à 77°K.

De même que dans $NaNO_3$, il y a réorientation des radicaux NO_2 par activation thermique lorsque la température s'élève. Ce processus s'effectue au-dessus d'une valeur voisine de 130°K.

Les caractéristiques des triplets observés sont mesurées pour des orientations particulières des axes cristallins suivant lesquelles plusieurs sites NO_2 sont équivalents. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles de NO_2 dans $NaNO_3$ (3) et $NaNO_2$ (10).

4. Conclusion. — Les études effectuées sur l'action des radiations ionisantes dans divers nitrates avaient déjà montré qu'il y avait production des radicaux NO_2 et NO_3^{2-}. Il semble en être de même du radical NO_3, si l'on compare les résultats obtenus dans KNO_3, $NaNO_3$ et $Sr(NO_3)_2$. On peut également penser que dans les nitrates ayant au moins un axe de symétrie ternaire, les phénomènes de piégeage du radical NO_2 à basse température avec 3 orientations possibles dans un site NO_3^- et de réorientation par activation thermique entre les trois positions, sont eux aussi généraux.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) K. Zdansky et Z. Sroubek, *Czech. J. Phys.*, B, 14, 1964, p. 121.
(2) K. Zdansky et Z. Sroubek, *Phys. stat. sol.*, 7, 1964, p. 167.
(3) R. Adde, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 504.
(4) R. Adde, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2781.
(5) R. Adde, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 685.
(6) R. Livingston et H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 4011.
(7) P. Petit, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4717.
(8) B. Bleaney, *Phil. Mag.*, 42, 1951, p. 441.
(9) R. Adde et P. Petit, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4862.
(10) H. Zeldes et R. Livingston, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 563.

(*Institut d'Électronique,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Bâtiment 220, *Orsay, Essonne.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Mise en évidence de paires paramagnétiques d'ions aluminium dans l'alumine irradiée en pile.* Note (*) de MM. **Ronald Cox** et **Alain Hervé**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons observé par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) de nombreux défauts dans les monocristaux d'$Al_2O_3\alpha$ irradiés à 77°K et à 30°C en pile au Centre d'Études Nucléaires de Grenoble. Quelques-uns de ces défauts ont été décrits récemment par Gamble et coll. ([1]). Nous en avons identifié deux nouveaux : 1° une paire d'ions Al dont l'axe est parallèle à l'axe cristallin trigonal c et 2° une paire similaire dont l'axe est incliné de 9° sur c.

Irradiation à 77°K : paire parallèle d'ions Al. — Pour l'alumine irradiée à 77°K à une dose intégrée de 10^{17} neutrons rapides par centimètre carré, nous obtenons le spectre de la figure 1 *a*. Ce spectre a été obtenu avec un spectromètre Varian 3 cm, à la température ambiante 1 h après le recuit. L'axe c est perpendiculaire au champ H. Le spectre se compose d'une raie complexe et très intense vers 3 350 gauss ($g = 2$), provenant de centres non identifiés dont nous ne parlerons pas ici, et d'un ensemble de 36 raies d'intensités égales ayant chacune une largeur de 25 gauss.

Ces 36 raies se répartissent dans six groupes de six raies (*fig.* 2 *b*). Elles correspondent aux $(2I+1)^2$ niveaux hyperfins d'un électron célibataire qui interagit avec deux noyaux, chacun de spin $I = 5/2$, mais de constante de couplage différente. Nous attribuons le spectre à un défaut constitué de deux ions Al (^{27}Al, $I = 5/2$, d'abondance 100 %) avec un électron célibataire inégalement réparti au niveau des deux ions.

Les positions des 36 raies dépendent légèrement de l'angle θ de H avec c, mais ne dépendent pas de l'angle Φ qui détermine la position de H autour de c. L'axe de la paire est donc parallèle à c.

Irradiation à 30°C : paire non parallèle d'ions Al. — L'irradiation à 30°C donne un nouveau spectre, plus compliqué. Nous l'attribuons à des paires d'ions Al très similaires à celles déjà décrites, mais dont l'axe fait un angle d'environ 9° avec c. Elles occupent indistinctement 12 sites cristallins qui ne diffèrent que par rotation autour de c.

Dans le plan perpendiculaire à c, les projections des axes des paires font, avec une direction $(10\bar{1}0)$, les 12 angles : — 7°, + 7°; 53°, 67°; 113°, 127°; 173°, 187°; 233°, 247°; 293°, 307°.

Tenseurs hyperfins. — L'hamiltonien de spin pour ces centres est

$$\mathcal{H} = g\beta \vec{H}.\vec{S} + \sum_{i=1,2} \{ T_{\parallel i} I_{zi} S_z + T_{\perp i} (I_{xi} S_x + I_{yi} S_y) \},$$

où g, le facteur gyromagnétique, est proche de celui de l'électron libre (2,0023). β est le magnéton de Bohr et $S = 1/2$.

Les constantes T sont les composantes principales des tenseurs hyperfins pour les deux noyaux. L'axe de symétrie hyperfine, parallèle à c pour la paire parallèle, est incliné de 9° pour la paire non parallèle. Nos spectres donnent les valeurs suivantes :

	$T_{\parallel 1}$.	$T_{\parallel 2}$.	$T_{\perp 1}$.	$T_{\perp 2}$.
Paire parallèle............	973	423	840	335 ± 5 Mc/s
» non parallèle.........	1110	550	1005	450 ± 20 Mc/s

Nature de la paire parallèle. — Le modèle le plus probable pour la paire parallèle est une paire [interstitiel + cation]. La charge globale de la paire

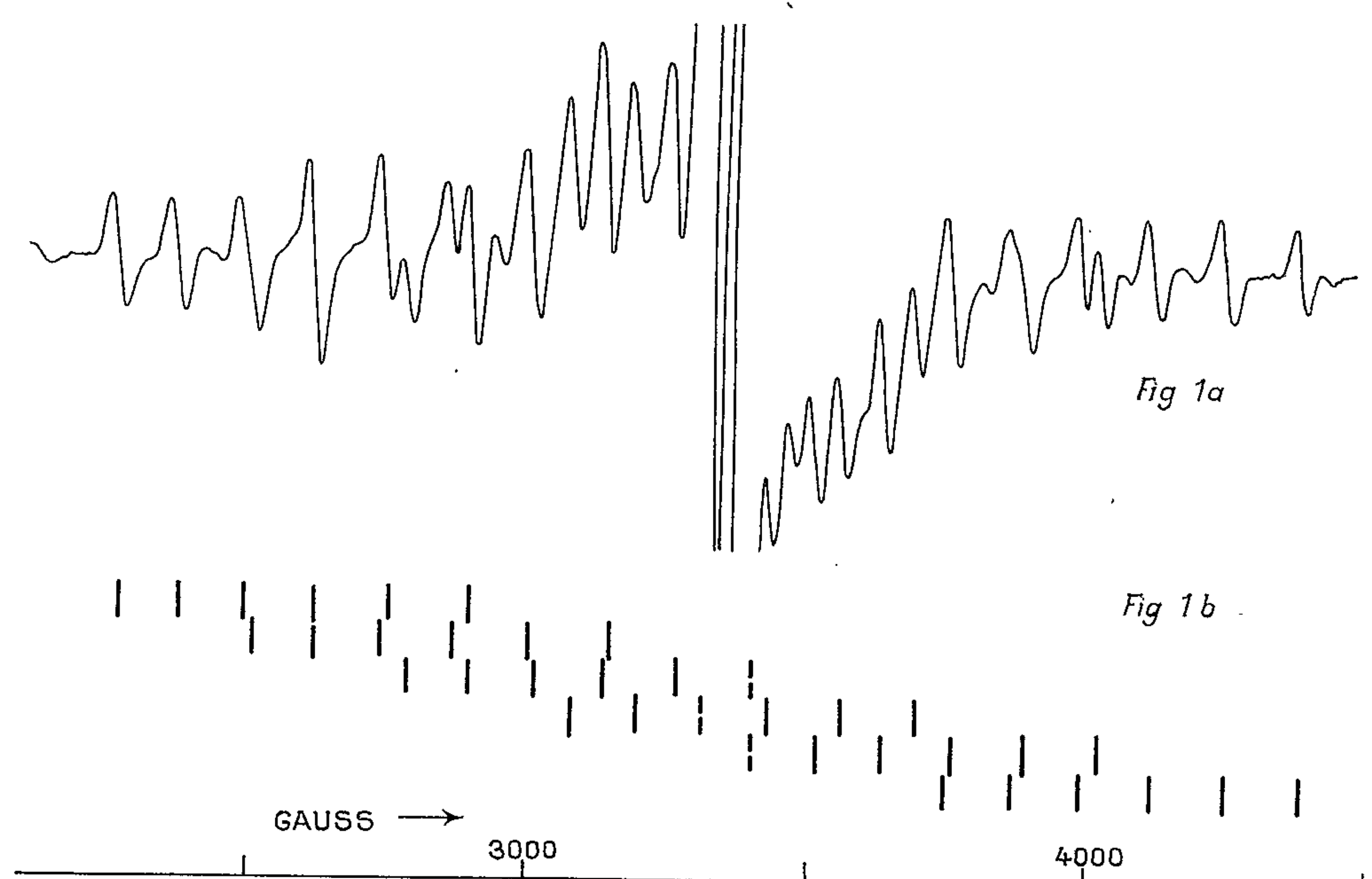


Fig. 1 *a*. — Spectre de la paire parallèle d'ions Al dans $Al_2O_3\alpha$ irradiée à 77°K.
Fig. 1 *b*. — Décomposition dans 36 raies.

n'est pas certaine; les deux états paramagnétiques 5^+ et 3^+ semblent tous deux possibles.

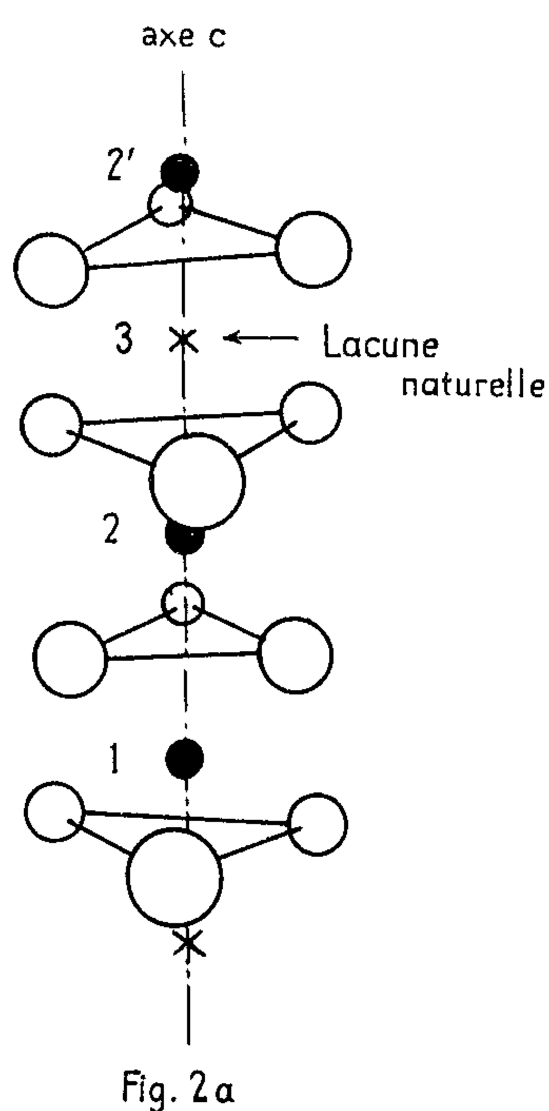
Dans l'alumine (structure du corindon) (*fig.* 2 *a*), les cations Al^{3+} de faible rayon occupent les deux tiers des interstices disponibles entre les anions O^{2-}, beaucoup plus grands. Dans une ligne d'interstices parallèle à c, telle que le montre la figure 2 *a*, il y a une lacune naturelle tous les trois interstices.

Un interstitiel Al^{2+} ou Al^0, se trouvant dans une lacune naturelle (site 3 de la figure 2 *a*), se rapproche soit du cation 2, soit du cation 2'. Ses électrons de valence se délocalisent partiellement sur le cation, formant une paire asymétrique (*fig.* 2 *b*).

Comme les sites des deux ions sont différents, ce modèle explique convenablement l'inéquivalence des deux noyaux. D'autres modèles peuvent

également expliquer les spectres mais semblent physiquement moins probables. Par exemple : un électron piégé sur les cations 1 et 2 rendus inéquivalents par la présence d'un interstitiel quelconque dans le site 3.

Nature de la paire non parallèle. — La paire non parallèle semble être la même paire d'ions Al mais perturbée par un autre défaut situé hors de l'axe à proximité. Nos résultats donnent peu de renseignements sur le site et la nature de ce défaut hors de l'axe; seulement, les directions observées d'inclinaison de la paire suggèrent qu'il se trouve, soit sur un site cationique voisin, soit dans une lacune naturelle (site interstitiel) voisine.



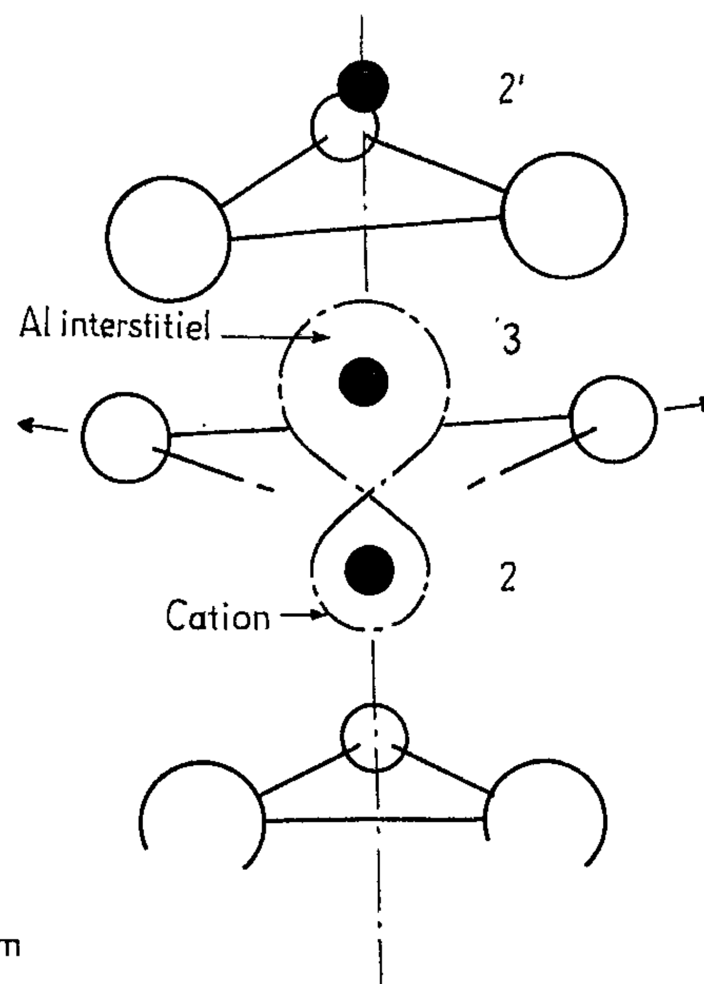


Fig. 2 *a*. — Réseau normal de $Al_2O_3\alpha$.
Fig. 2 *b*. — Paire parallèle d'ions Al : modèle [interstitiel + cation].

Cinétique. — La paire parallèle d'ions Al est engendrée par une irradiation à 77°K et est stable à cette température. Quand un échantillon irradié à 77°K est réchauffé à la température ambiante, le spectre des paires parallèles perd la plus grande partie de son intensité en quelques jours. Le spectre des paires non parallèles apparaît à sa place si l'échantillon, toujours à température ambiante, est soumis à une irradiation ionisante (rayons γ). On peut supposer que les irradiations à 30°C en pile créent les paires parallèles comme premier stade, mais que, sous l'influence de la température et du flux de γ dans la pile, il se forme des paires non parallèles comme résultat final.

Il semble que la paire parallèle se transforme en une paire non parallèle, en passant par un état intermédiaire non paramagnétique. En fait, les

paires non parallèles peuvent retourner à un état non paramagnétique, grâce à une exposition de quelques jours à la lumière du jour ou par chauffage légèrement au-dessus de la température ambiante. De nouveau, une irradiation aux rayons γ restitue l'état paramagnétique.

Ne connaissant exactement ni le site ni la charge de la paire d'ions Al, nous ne tirons pas de conclusion pour le moment de ces différents processus. Cependant la lente disparition de la paire parallèle avec sa réapparition sous une forme associée à un autre défaut illustre le rôle de la mobilité des défauts dans les effets d'irradiation. [Arnold et Compton (2) ont montré que la plupart des défauts créés au cours d'une irradiation de l'alumine à 77°K sont instables et mobiles à température ambiante.]

Jusqu'à environ 3.10^{17} n/cm^2, le nombre de paires augmente avec la dose intégrée. Une mesure absolue pour 3.10^{17} n/cm^2 à 30°C a donné 2.10^{16} paires non parallèles par centimètre cube qui représentaient alors environ 10 % des centres paramagnétiques détectables dans nos spectres. Ensuite, la concentration diminue avec la dose et les paires d'ions Al ne sont plus détectables à partir de 5.10^{18} n/cm^2. Il est possible que le défaut soit toujours présent mais dans un état non paramagnétique.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) F. Gamble, R. Bartram, C. Young, O. Gilliam et P. Levy, *Phys. Rev.*, 138, 1965, p. A 577.

(2) G. Arnold et W. Compton, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 66.

(*Laboratoire de Résonance magnétique, Centre d'Études Nucléaires*, B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations entre la pureté, la structure et les propriétés mécaniques des aciers inoxydables du type* 18/8. Note (*) (**) de MM. **Manuel Cunha Belo**, **Jean Montuelle** et **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

La structure des aciers inoxydables du type 18/8 dépend étroitement du degré de pureté de ces alliages. Nous avons déjà montré que les aciers 18/8 de pureté élevée sont martensitiques à la température ambiante et, non pas austénitiques comme dans le cas des aciers courants (1). Un revenu effectué dans un domaine de températures voisin de 450°C améliore très sensiblement les propriétés mécaniques de ces aciers martensitiques de haute pureté.

Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué les principales caractéristiques structurales propres aux aciers inoxydables 18/8 et 18/10 préparés à partir de métaux très purs. Nous rappellerons que les alliages de composition 18/8, élaborés à l'aide de fer et de nickel purifiés par fusion de zone et de chrome électrolytique de titre 99,997 %, présentent, au cours

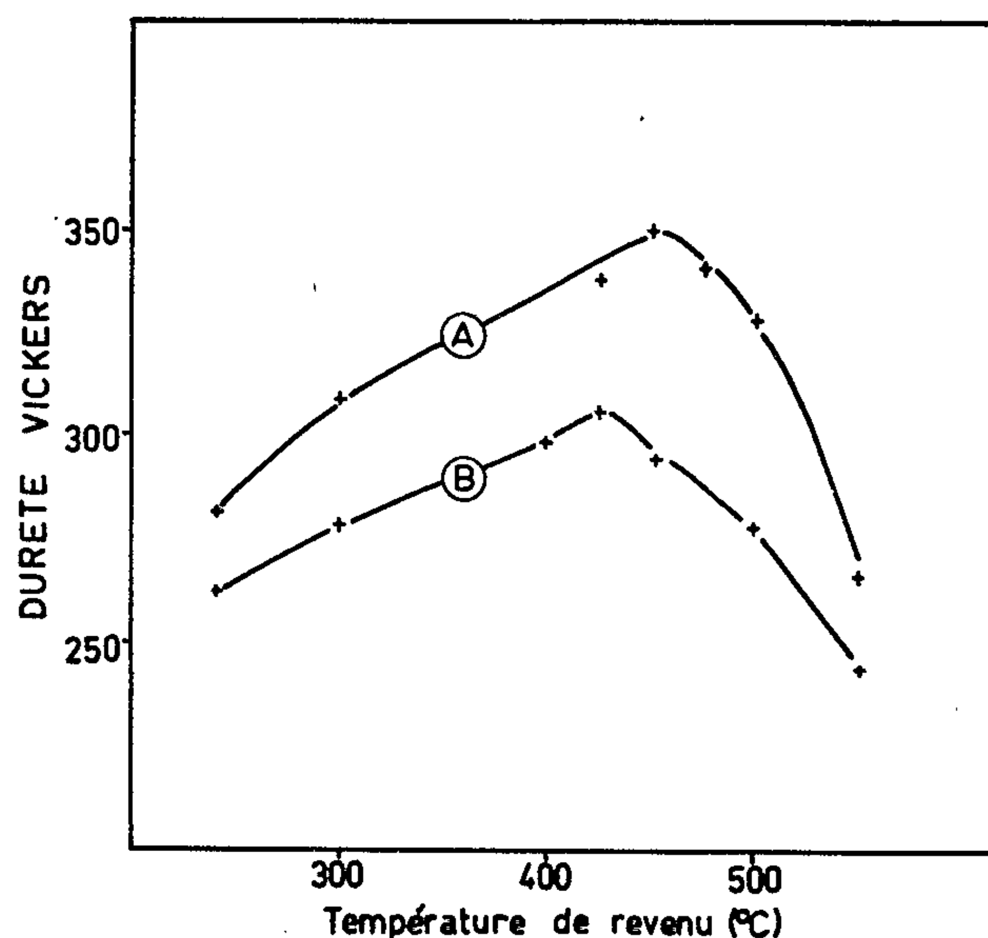


Fig. 1. — Évolution de la dureté des deux aciers (A) et (B) en fonction de la température de revenu (durée des revenus : 16 h).

du refroidissement à partir du domaine austénitique, une transformation martensitique spontanée dès 120°C environ. Nous avons en outre signalé que ces alliages sont susceptibles de durcir fortement par revenu à 450°C, ce qui constitue un phénomène nouveau pour des aciers d'une telle composition chimique (74 % Fe, 18 % Cr, 8 % Ni).

Au cours du présent travail, nous comparons les propriétés de deux aciers 18/8 élaborés dans notre laboratoire par fusion et coulée sous vide : le premier (A) a été préparé à partir de fer et de nickel purifié par fusion

de zone et de chrome 99,997 %, tandis que le second (B) est à base de fer armco, de nickel électrolytique et de chrome aluminothermique. L'alliage (A) contient 18.10^{-6} de carbone et présente un début de transformation martensitique vers 100°C; l'alliage (B) renferme 70.10^{-6} de carbone et ne commence à se transformer de façon sensible qu'à la température ordinaire.

Dans toutes nos expériences, les échantillons sont d'abord austénisés pendant 1 h à 900°C sous vide, refroidis à la température ambiante et enfin refroidis 15 mn dans l'azote liquide afin de rendre la transformation martensitique aussi complète que possible. Les propriétés mécaniques

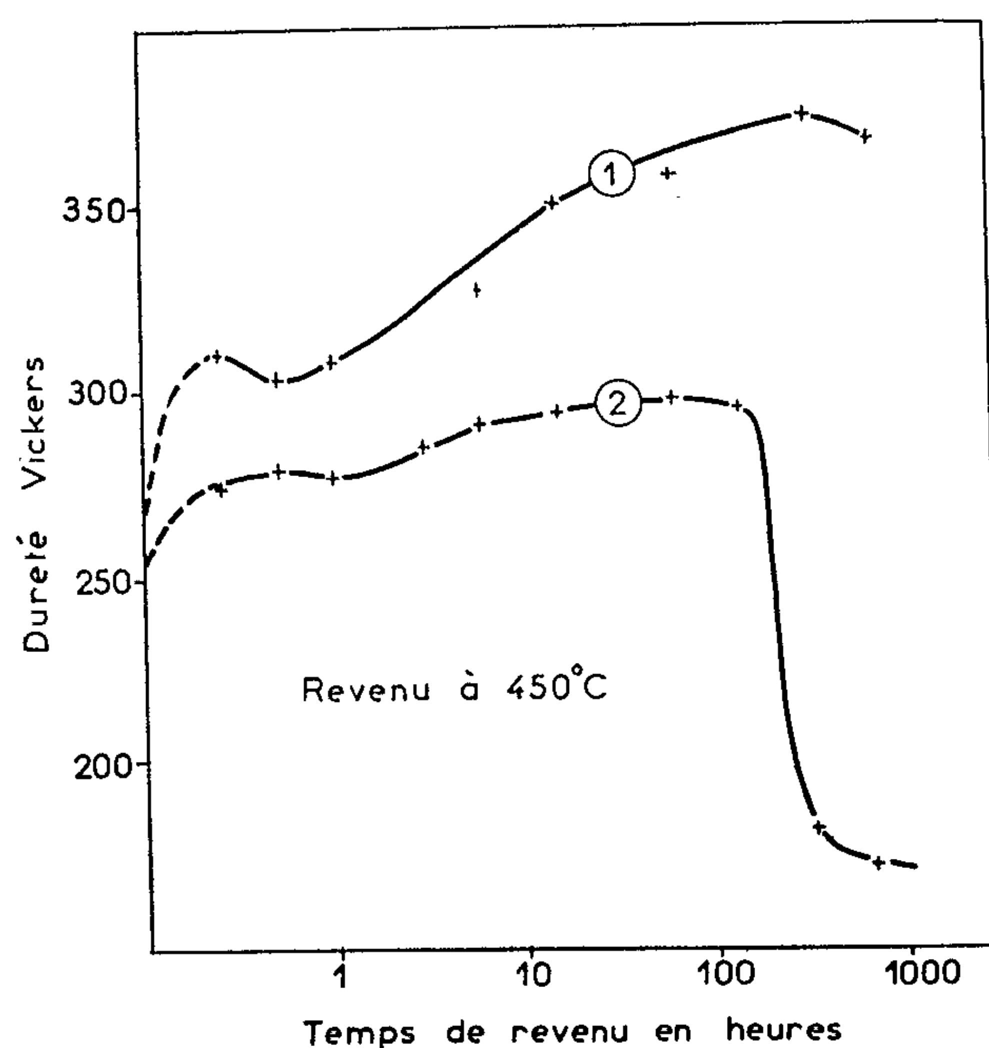


Fig. 2. — Évolution de la dureté des deux aciers (A) et (B) en fonction de la durée du revenu à 450°C.
Courbe 1 : acier A;
» 2 : acier B.

ont été déterminées, soit par mesure de la dureté Vickers sous une charge de 1000 g, soit par enregistrement des courbes de traction.

Avant le refroidissement dans l'azote liquide, les valeurs des duretés des aciers (A) et (B) sont respectivement de 245 et 205; après séjour dans l'azote liquide, ces valeurs atteignent respectivement 267 et 255. (A titre de comparaison, nous indiquerons qu'un acier austénitique 18/8 possède une dureté Vickers de l'ordre de 160). On remarquera que l'acier le moins pur présente une dureté plus faible, par suite d'une transformation martensitique un peu moins complète que dans l'acier (A).

Nous envisagerons l'influence d'un traitement de revenu sur les propriétés mécaniques des aciers martensitiques.

La figure 1 présente l'évolution de la dureté des deux aciers (A) et (B) en fonction de la température de revenu. Ces courbes mettent en évidence, d'une part, le durcissement plus important de l'acier le plus pur et, d'autre part, un décalage de 25°C des températures de revenu provoquant le durcissement maximal. La formation de quantités notables d'austénite est responsable de la chute de la dureté constatée au-dessus de 450°C pour les deux aciers.

La figure 2 montre l'influence de la durée du revenu à 450°C sur la dureté des deux aciers considérés : l'acier le plus pur atteint, après environ 300h, une dureté de 374 Vickers, celle-ci reste sensiblement constante après 700 h; pour l'acier le moins pur (courbe 2), le phénomène est moins accentué

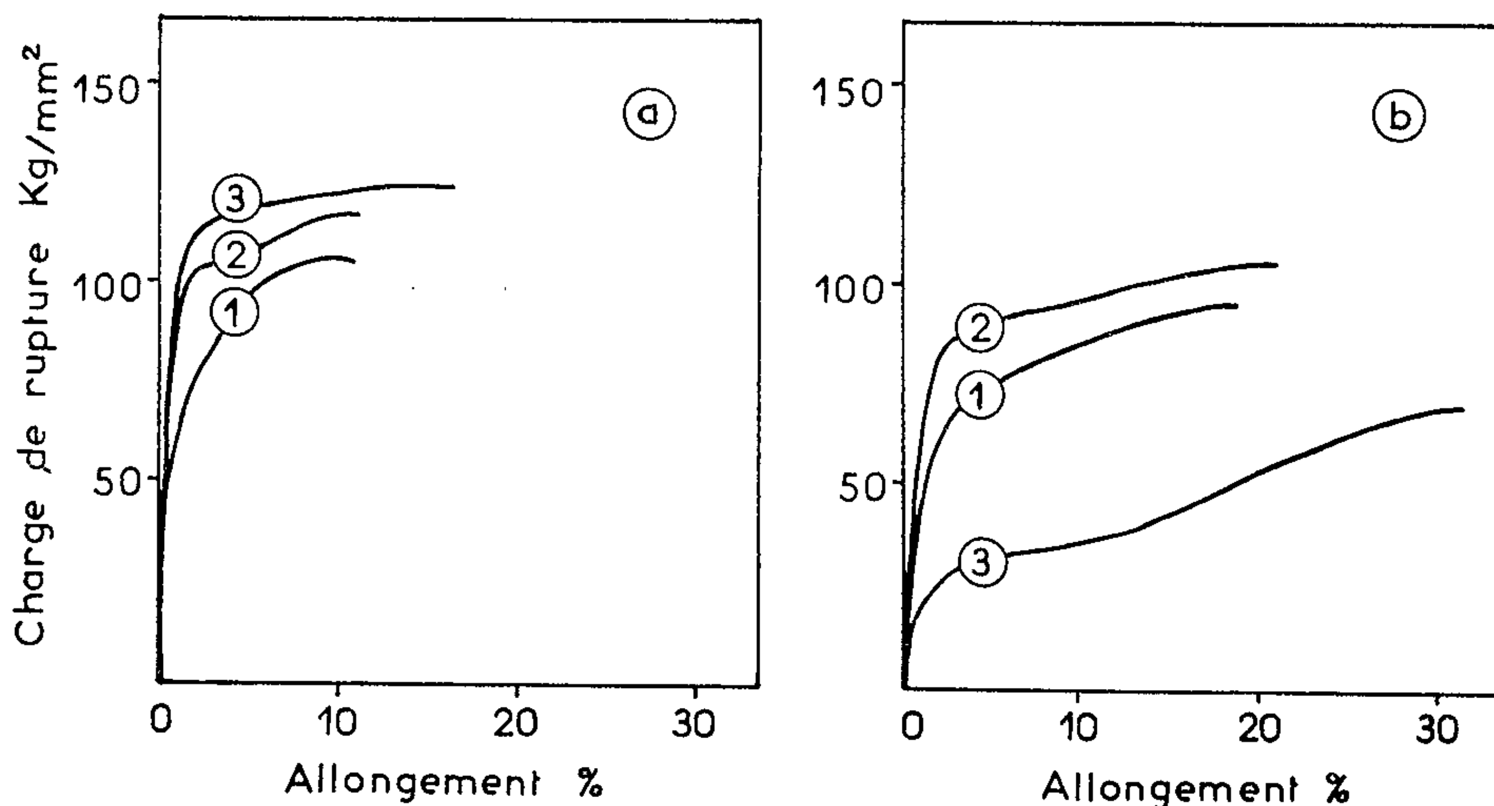


Fig. 3. — Courbes de traction relatives aux deux aciers A (*fig.* 3 *a*) et B (*fig.* 3 *b*).
Courbe 1 *a* : acier A trempé à — 196°C;
» 2 *a* : » » — 196°C + 2 h à 450°C;
» 3 *a* : » » — 196°C + 63 h à 450°C.
Courbe 1 *b* : acier B trempé à — 196°C;
» 2 *b* : » » — 196°C + 16 h à 450°C;
» 3 *b* : » » — 196°C + 336 h à 450°C.

et à 450°C la martensite se transforme presque totalement en austénite entre 100 et 200 h.

Le durcissement des aciers martensitiques par revenu à 450°C a été suivi par enregistrement des courbes de traction sur des fils de 0,5 mm de diamètre (*fig.* 3). On constate en premier lieu que l'accroissement de la charge de rupture est accompagné d'une amélioration de la capacité de déformation : ainsi, par exemple, l'acier (A) à l'état martensitique brut de refroidissement dans l'azote liquide possède une charge de rupture de 105 kg/mm² et un allongement de rupture de 10 %. Ces grandeurs passent respectivement à 122 kg/mm² et 16 % après un revenu de 63 h.

De la même façon, l'acier (B) voit ses propriétés mécaniques améliorées par revenu à 450°C, à condition que ce traitement thermique ne dépasse pas 150 h (*fig.* 3 *b*).

Les courbes de traction montrent, d'autre part, que le revenu des aciers est accompagné par une modification de la forme des courbes de traction : une véritable limite élastique apparaît et sa valeur tend vers celle de la charge de rupture quand on prolonge la durée du revenu.

En conclusion, nous montrons que les aciers 18/8 de pureté suffisamment élevée sont susceptibles, grâce à leur transformation martensitique, d'acquérir des propriétés mécaniques remarquables à la suite d'un traitement de revenu aux environs de 450°C. Il s'agit d'une propriété nouvelle, très sensible à la pureté des alliages et qui apparentent — au moins qualitativement — les aciers 18/8 de pureté élevée aux aciers dénommés « Maraging ». Toutefois, le durcissement des aciers étudiés dans cette Note ne peut pas être attribué à la précipitation fine d'un composé intermétallique. Le mécanisme du durcissement des martensites 18/8 très pures fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(**) Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat de recherches avec la Communauté Européenne de l'Énergie Atomique.

(1) J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 155.

(*Centre d'Études de Recherches métallurgiques du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des actions inter et intramoléculaires de la diacétone-alcool.* Note (*) de M. STEFAN KINASTOWSKI, présentée par M. René Lucas.

Nous avons montré par résonance magnétique nucléaire et infrarouge, que la diacétone-alcool est autoassociée à l'état liquide. En solution, on a un équilibre entre les formes désassociée et chélatée. La diacétone-alcool ne donne de phénomène d'échange ni avec la pipéridine seule ni avec $C_5H_{10}NH_2^{(+)}$ seul. L'échange d'ions se fait par effet « push pull » : action simultanée de la pipéridine et du cation $C_5H_{10}NH_2^{(+)}$.

La diacétone-alcool a fait l'objet de nombreuses recherches concernant le mécanisme de la condensation « aldolique » (¹) et la connaissance des propriétés de ce composé semble indispensable pour interpréter l'effet de « catalyseur ». Nous avons donc examiné la diacétone-alcool (purifiée par distillation sous vide sur colonne à bande tournante) et la diacétone alcool deutériée préparée par distillation d'un mélange de 20 cm³ de

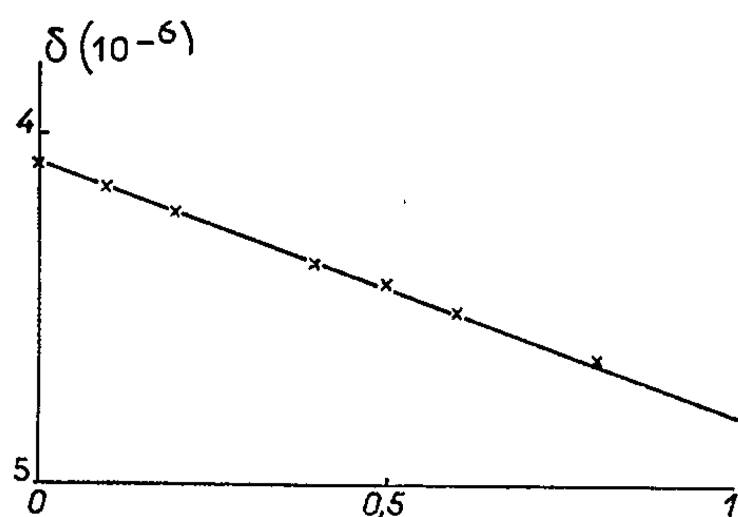


Fig. 1.

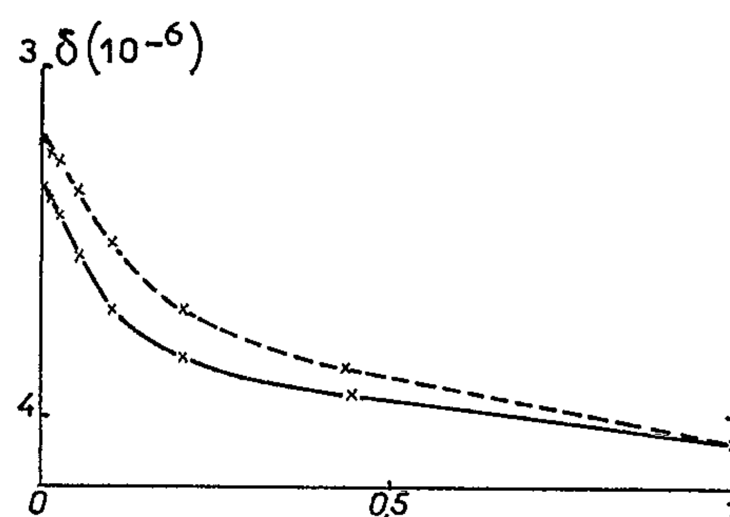


Fig. 2.

Fig. 1. — Déplacement chimique R. M. N. de la raie commune à OH, NH et NH_2^+, en fonction de la fraction molaire de benzoate de pipéridine (dans le mélange pipéridine + benzoate de pipéridine).

Fig. 2. — Déplacement chimique R. M. N. de OH en fonction de la fraction molaire de diacétone-alcool dans CCl_4 (- - - -) ou dans le cyclohexane (————).

diacétone-alcool + 6 cm³ d'eau lourde; après avoir récupéré 6 cm³ d'azéotrope, on ajoute à nouveau 6 cm³ d'eau lourde; cette opération a été reprise trois fois. On a recueilli 6 g de produit deutérié (É₂ 32°C). La pipéridine a été distillée sur potasse (colonne à bande tournante) et conservée en tubes scellés. Toutes les manipulations ont été faites dans une boîte à gants, sous atmosphère d'azote.

1. AUTOASSOCIATION ET CHÉLATION DE LA DIACÉTONE-ALCOOL. — Les liaisons hydrogène de la diacétone-alcool ayant été peu étudiées jusqu'ici [(²), (³), (⁴)], nous avons examiné les spectres de résonance magnétique nucléaire (Varian A 60) et l'absorption infrarouge (Perkin-Elmer 125) de $(CH_3)_2COHCH_2COCH_3$ et $(CH_3)_2CODCH_2COCH_3$.

— *En résonance magnétique nucléaire*, les variations du déplacement chimique δ sont représentées sur les figures 1 et 2.

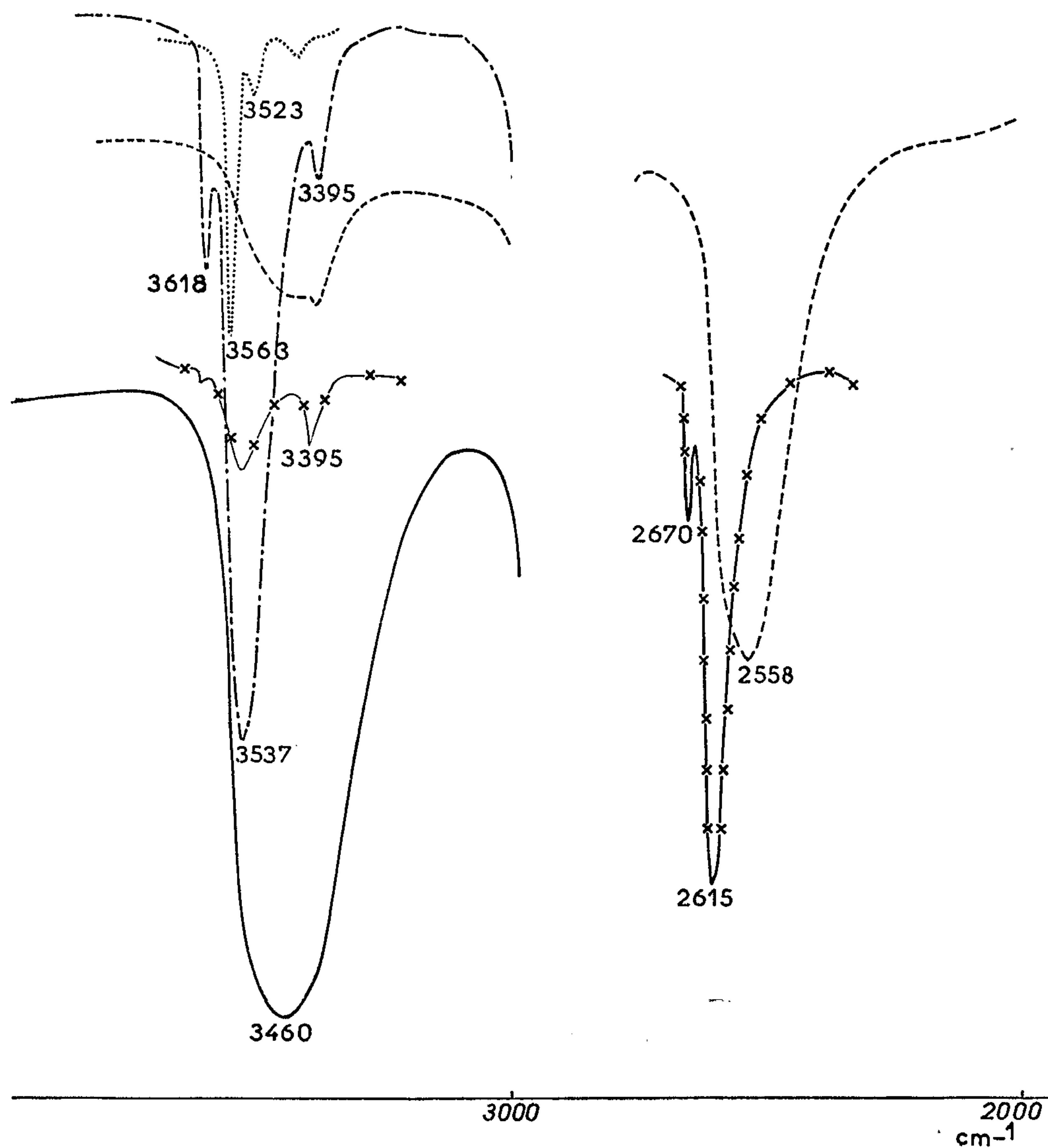


Fig. 3.

———— Diacétone-alcool liquide;
—·—·— Diacétone-alcool dans CCl_4 concentration 10^{-1};
- - - - - - Diacétone-alcool deutériée liquide;
×-×-×- Diacétone-alcool deutériée dans CCl_4 concentration 10^{-1};
.... Diacétone-alcool phase gazeuse.

Quand la concentration en diacétone-alcool dans CCl_4 ou C_6H_{12} diminue (*fig.* 2) la raie de R. M. N. caractéristique de OH se déplace vers les champs forts : il y a désassociation de la diacétone-alcool.

— *En absorption infrarouge* la diacétone-alcool liquide *pure* (*fig.* 3) présente une seule bande OH ($\nu = 3\,460\ cm^{-1}$).

— *En solution*, deux bandes apparaissent : les fréquences vers 3 618 et 3 537 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement à OH libre et à OH chélaté. Par contre, la bande parasite 3 395 cm^{-1} est due à la vibration harmonique $2\nu(C=O)$ [la fréquence fondamentale est à 1705 cm^{-1} : cette interprétation a d'ailleurs été confirmée par l'examen du produit deutérié (où l'on retrouve cette bande]). Le rapport d'intensité I_{OH} chélaté/I_{OH} libre = 4,5 reste constant de $C = 10^{-1}$ à 5.10^{-1} Mol/l.

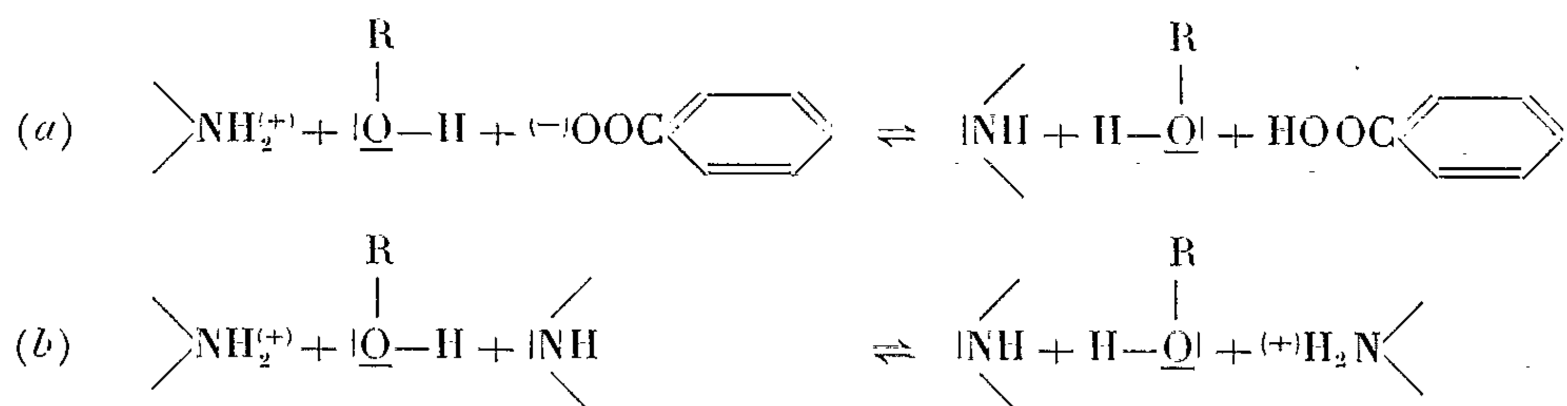
En solution dans le tétrachlorure de carbone, le produit deutérié montre seulement les fréquences OD libre et chélatée à 2 670 et 2 615 cm^{-1} respectivement.

— A l'état de *vapeur*, la fréquence 3 563 cm^{-1} semble bien montrer que seule persiste la forme chélatée de l'alcool.

2. Interactions de la diacétone-alcool avec les amines secondaires et leurs sels. — Dans un mélange pipéridine + benzoate de pipéridine, la diacétone-alcool $(CH_3)_2COHCH_2COCH_3$ se décétolise assez lentement pour qu'on puisse examiner par R. M. N. les interactions de ce système.

La pipéridine très pure ne montre pas d'interactions notables avec la diacétone-alcool (on note des résultats analogues avec la diéthylamine). Par contre, le mélange pipéridine + benzoate de pipéridine crée un déplacement linéaire du proton de OH de la diacétone-alcool vers les champs faibles (*fig.* 1) : le système renferme 5 % molaire de (pipéridine + sel) et 95 % de diacétone-alcool.

Étant donné que les spectres de R. M. N. (*fig.* 1) ne montrent qu'une seule raie pour les trois groupements OH, NH et $NH_2^{(+)}$, on doit admettre l'existence d'*un phénomène d'échange d'ions*. Pour une mole de sel environ, la raie s'élargit. On prouve ainsi que l'échange d'ions provoqué par le mélange de pipéridine + sel se produit avec une fréquence plus élevée que la fréquence de mesure en R. M. N. (60 MHz). Par contre, l'échange d'ions provoqué par le benzoate de pipéridine pur se fait à une fréquence de l'ordre de grandeur de cette fréquence de mesure [(5), (6), (7)]. Ce dernier phénomène d'échange peut être interprété par le mécanisme « push pull » suivant, désigné par (*a*).



On peut confirmer le mécanisme (*a*) en remplaçant le benzoate de pipéridine par le trichloracétate de pipéridine (très pur, fraîchement préparé

par neutralisation) : il ne donne pratiquement pas d'échange d'ions avec la diacétone-alcool. De même, le benzoate de triéthylamine ne provoque pas d'échange d'ions (l'acidité du cation $(C_2H_5)_3NH^+$ est négligeable).

On démontre ainsi que, s'ils sont seuls, ni le cation $\langle\quad\rangle NH_2^+$, ni l'anion $\langle\quad\rangle COO^{(-)}$ ne peuvent provoquer l'échange d'ions.

Le mélange de pipéridine et trichloroacétate ou benzoate de pipéridine donne l'échange rapide d'ions par effet « push pull » (*b*).

Conclusion. — 1. La diacétone-alcool est autoassociée à l'état de liquide pur. En solution dans le tétrachlorure de carbone ou le cyclohexane, elle est désassociée mais reste partiellement chélatée. A l'état de vapeur la chélation semble complète.

2. — 1° La diacétone-alcool ne présente d'échange d'ions ni avec la pipéridine pure seule, ni avec le cation $\langle\quad\rangle NH_2^+$ seul, pur.

2° Par contre, le mélange de pipéridine + cation $\langle\quad\rangle NH_2^+$ provoque l'échange rapide par effet « push pull » ([6]).

3° La pipéridine peut être remplacée par une base moins forte telle que l'anion de l'acide benzoïque.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, 1956, p. 254.

([2]) R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff et R. Robert Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1068-1072.

([3]) V. S. Korobkov, *Fiz. Probl. Spektroskopii, Akad. Nauk. S. S. S. R. Materialy 13-go Soveshch*, Leningrad, 2, 1960, p. 3 (publ. 1963).

([4]) D. N. Shigorin, N. N. Shapet'ko, A. P. Skoldinov et T. S. Ryabchikova, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 148, 1963, p. 1141.

([5]) H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call et D. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 279.

([6]) G. Giessner-Prettre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2547.

([7]) S. Kinastowski et Zdzislaw Pajak, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1774.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et Université A. Mickiewicz,
Laboratoire de Chimie organique, Poznan, Pologne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'un rayonnement infrarouge sur les propriétés électriques de la glace.* Note (*) de MM. **Ottmar Dengel**, **Michel Hollard** et **André Kahane**, transmise par M. Louis Néel.

L'irradiation d'un monocristal de glace par un faisceau infrarouge produit, entre — 60 et — 150°C, une brusque variation de l'intensité du courant transmis par le cristal. Ce phénomène fournit un outil nouveau pour étudier les mécanismes de conductivité et de polarisation dans la glace.

Les propriétés électriques de la glace ont été étudiées par de nombreux auteurs [1] mais les mécanismes de conduction et de polarisation sont encore controversés. Pour apporter des informations nouvelles sur ces mécanismes, nous avons étudié la conductivité superficielle d'un monocristal de glace en présence d'un rayonnement infrarouge.

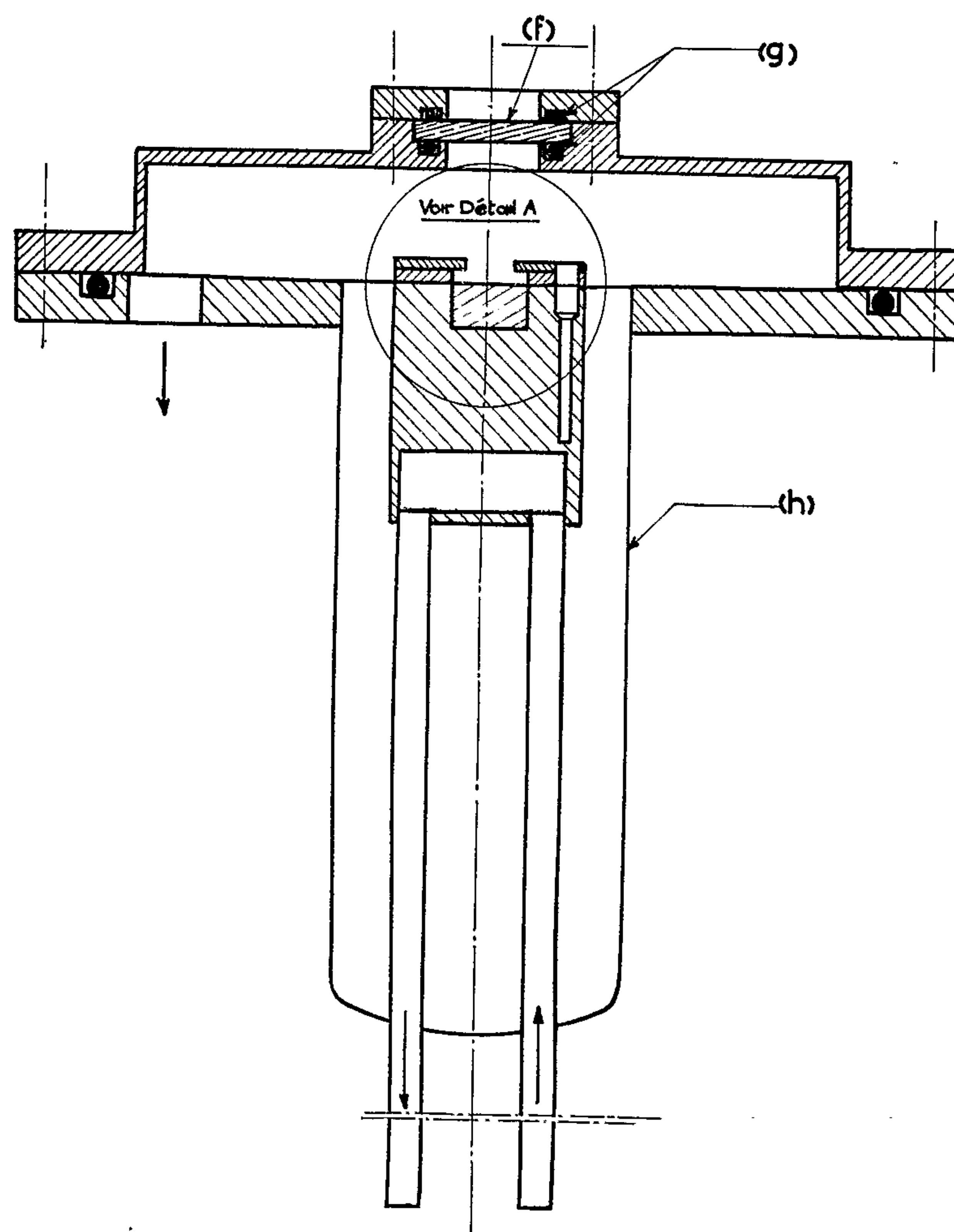


Fig. 1 (Détail A, voir Fig. 2). — Cryostat utilisé pour l'irradiation infrarouge d'une surface de glace. *a*, échantillon de glace; *b*, support des électrodes en téflon; *c*, cache; *d*, électrodes en aluminium; *e*, emplacement de la thermosonde; *f*, fenêtre plane en CaF_2; *g*, joints toriques; *h*, enceinte en acier inoxydable.

Les figures 1 et 2 représentent le dispositif expérimental utilisé. Une circulation d'azote froid commandée par une thermosonde permettait de stabiliser la température. La lampe infrarouge, filament de Nernst Perkin-Elmer 137-0032, était focalisée sur l'échantillon par un miroir torique. La tension continue appliquée était comprise entre 75 et 500 V. La distance entre électrodes était de 2 mm dans une première série d'expériences,

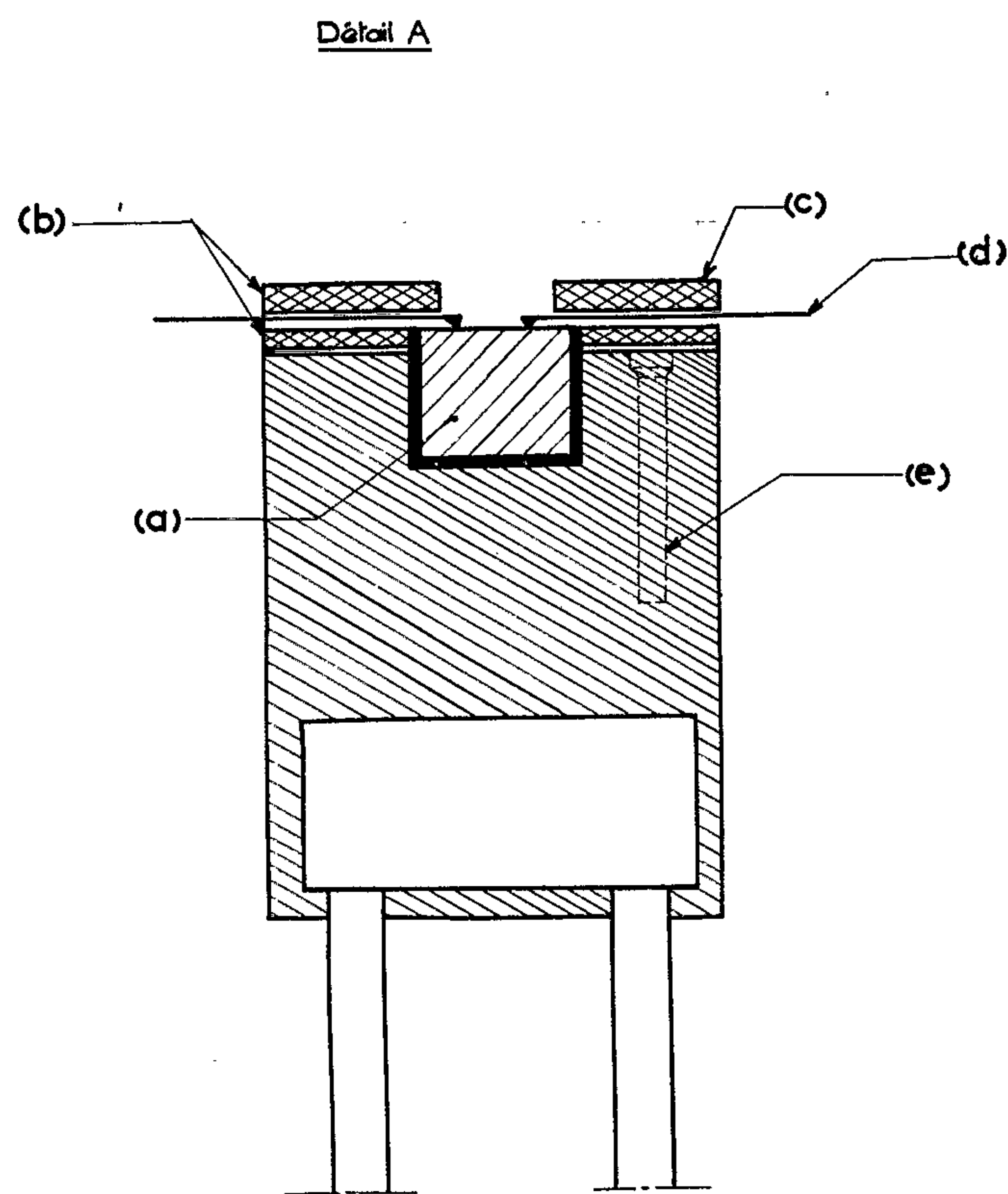


Fig. 2. — Détail A.

de 4 mm dans une deuxième série. La mesure du courant a été faite à l'aide d'un amplificateur de courant continu ACCT 1 Le Bœuf.

L'effet du rayonnement infrarouge sur l'intensité du courant transmis par le cristal a été sensible entre — 60 et — 150°C; il présente les caractères suivants :

1° Le rayonnement infrarouge produit d'abord une brusque diminution du courant suivie d'une croissance également rapide (la vitesse intrinsèque du phénomène est sans doute masquée par le temps de réponse de l'amplificateur). Le courant se stabilise alors à une intensité inférieure à l'intensité de départ.

2° Dans certains cas, le courant provoqué par le rayonnement infrarouge passe par une valeur négative (*fig.* 3).

3° La diminution du courant est proportionnelle à l'intensité du rayonnement infrarouge reçu par l'échantillon.

4° Ces phénomènes ne sont produits ni par une lampe à incandescence (visible), ni par une lampe au xénon (ultraviolet) de puissance équivalente à celle du filament de Nernst.

5° En utilisant le filament de Nernst, l'effet étudié disparaît totalement lorsqu'on place, sur le trajet du faisceau, une lame de fluorine recouverte d'un mince film de glace.

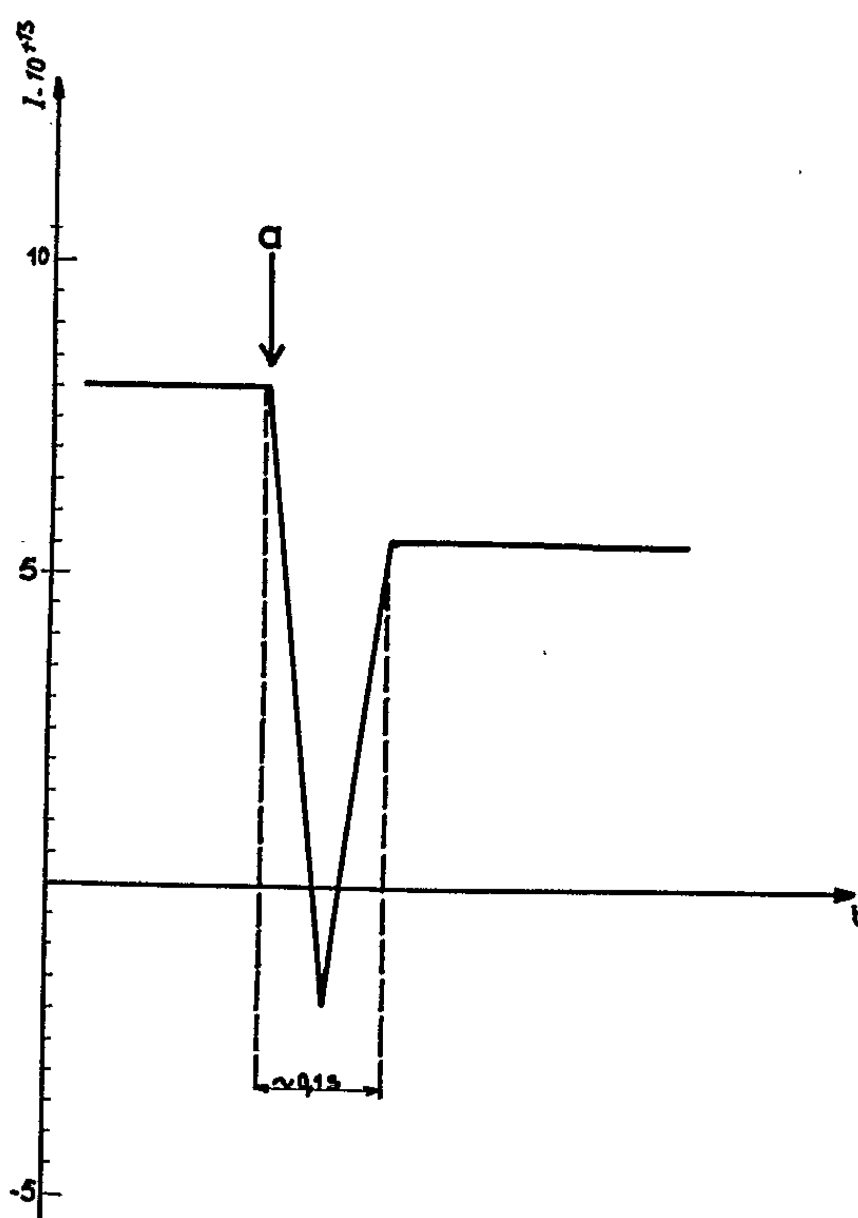


Fig. 3. — Variation du courant sous l'effet de l'irradiation infrarouge.
a, début de l'irradiation.

6° Dans la première série d'expériences, le faisceau infrarouge éclairait les électrodes; dans la seconde, un écran protégeait les électrodes. Les mêmes phénomènes ont été observés dans les deux cas.

La figure 3 représente les résultats d'une expérience faite à — 90°C. Dans une première phase, après l'établissement d'une tension de 75 V, le courant décroît pour atteindre une valeur constante : on peut admettre qu'il s'établit une charge d'espace aux électrodes et que le cristal se polarise. Une fois le régime permanent établi, on envoie le faisceau infrarouge sur le cristal; le courant décroît brutalement puis croît de nouveau; il atteint, en régime permanent, une valeur inférieure à la valeur initiale.

L'interprétation de ce phénomène ne pourra être solidement établie qu'après de nouvelles expériences. Cependant, d'après les observations faites (*cf.* 1° à 6°), on peut avancer les hypothèses suivantes :

— les fréquences infrarouges responsables de l'effet observé doivent correspondre aux bandes d'absorption de la glace dans le proche infrarouge (domaine de transparence de CaF_2);

— le rayonnement doit tendre à dépolariser le cristal, ce qui diminue l'intensité du courant et peut en inverser le sens.

Il semble donc que l'effet observé puisse fournir un outil pour l'étude des mécanismes de conductivité et de polarisation dans la glace et, éventuellement, dans d'autres conducteurs protoniques. Cet effet pourrait également être relié à l'existence de domaines ferroélectriques dans la glace [(2), (3)].

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) M. Kopp, *Liste de références des publications récentes sur la glace*, Department of Physics, University of Pittsburgh, Pennsylvania.

(2) O. Dengel, U. Eckener, H. Plitz et N. Riehl, *Phys. Lett.*, 9, n° 4, 1964, p. 291.

(3) A. Kahane, *Thèse*, Paris, 1962.

(*Laboratoire de Physique générale, Place Doyen Gosse, Faculté des Sciences de Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Désionisation du nitrobenzène par électrodialyse.* Note (*) de MM. **Georges Brière, Noël Félici** et **Jean-César Filippini**, transmise par M. Louis Néel.

Il est démontré expérimentalement que le phénomène d'électrodialyse correspond à une épuration électrique irréversible; le solvant épuré possède alors une conductibilité ohmique et vérifie la loi de Kerr jusqu'à des champs électriques atteignant respectivement 3 et 17 kV/mm.

Dans une Note précédente ([1]), l'attention a été attirée sur le fait que l'électrodialyse appliquée aux solvants polaires permet d'obtenir dans ces liquides des états de pureté ionique tels que la résistivité atteint même sous champ électrique fort des niveaux nettement plus élevés que ceux obtenus au moyen des échangeurs d'ions.

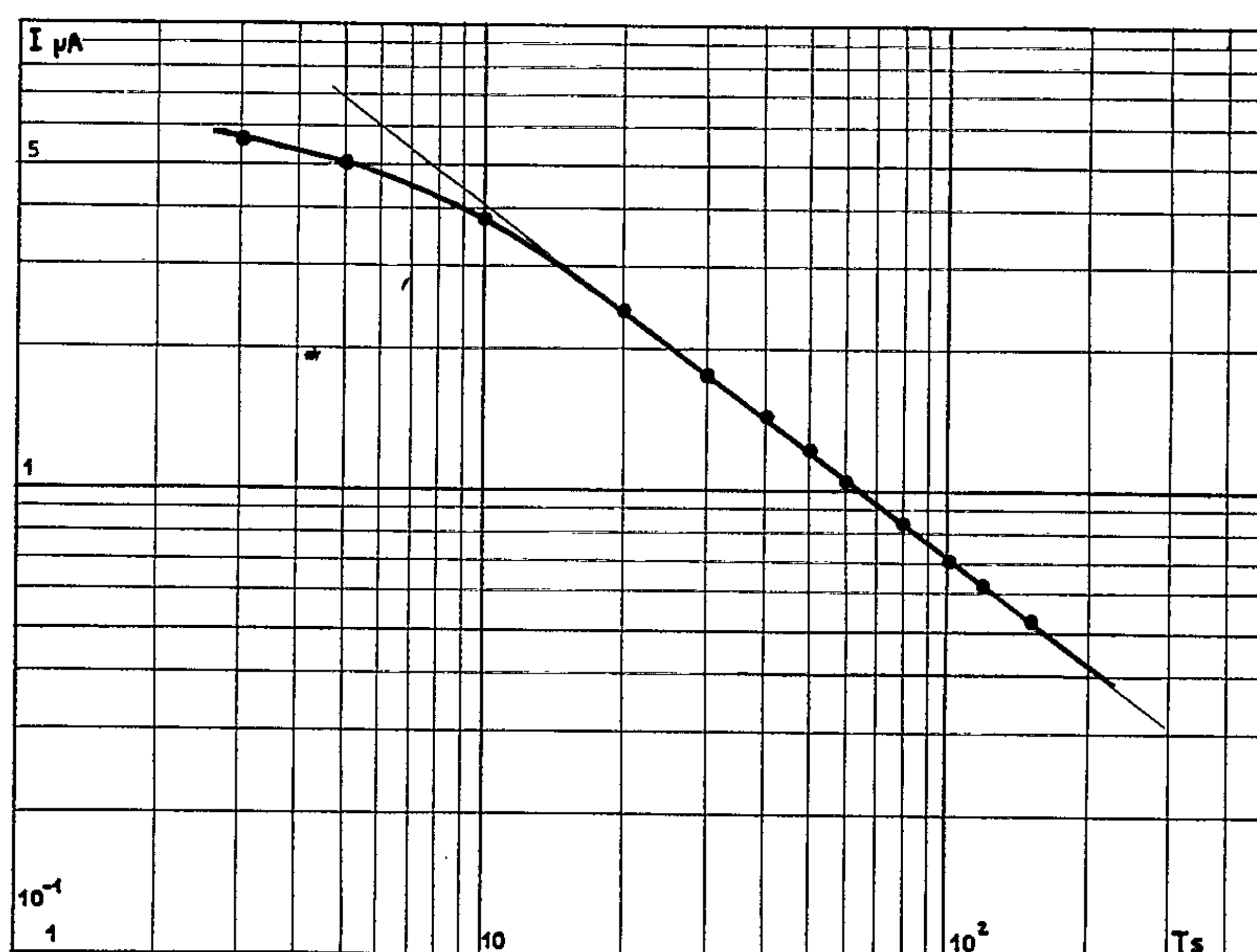


Fig. 1. — Variations du courant de charge de la cellule d'électrodialyse en fonction du temps $I - I_l = At^{-n}$.
$I_l = 0{,}02\ \mu A$; $\rho = 1{,}7.10^{13}\ \Omega.cm$.

Une simplification de ce procédé, mettant à profit la grande conductibilité des membranes sélectives utilisées, consiste à appliquer le champ électrique au liquide en plaçant celles-ci directement au contact des électrodes, sans interposer un liquide entre le métal et la membrane; des résistivités élevées sont atteintes rapidement et se maintiennent aussi sous champ fort.

La cellule d'épuration comporte deux électrodes de platine recouvertes de membranes entre lesquelles est placé le liquide. La résistivité apparente est mesurée par la lecture du courant traversant la cellule sous des champs

continus compris entre 1 et 40 kV/mm, la distance entre les membranes variant de 1 à 10 mm. Les valeurs de résistivités les plus élevées obtenues dans le nitrobenzène sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

	Champ.	
	3 kV/mm.	39 kV/mm.
Distance entre les membranes (mm)................	8	1
Résistivité à 25°C (Ω.cm).........................	3.10^{13}	10^{12}

La figure 1 montre qu'à l'exception des quelques minutes qui suivent l'application du champ, le courant I de charge de la cellule suit une loi

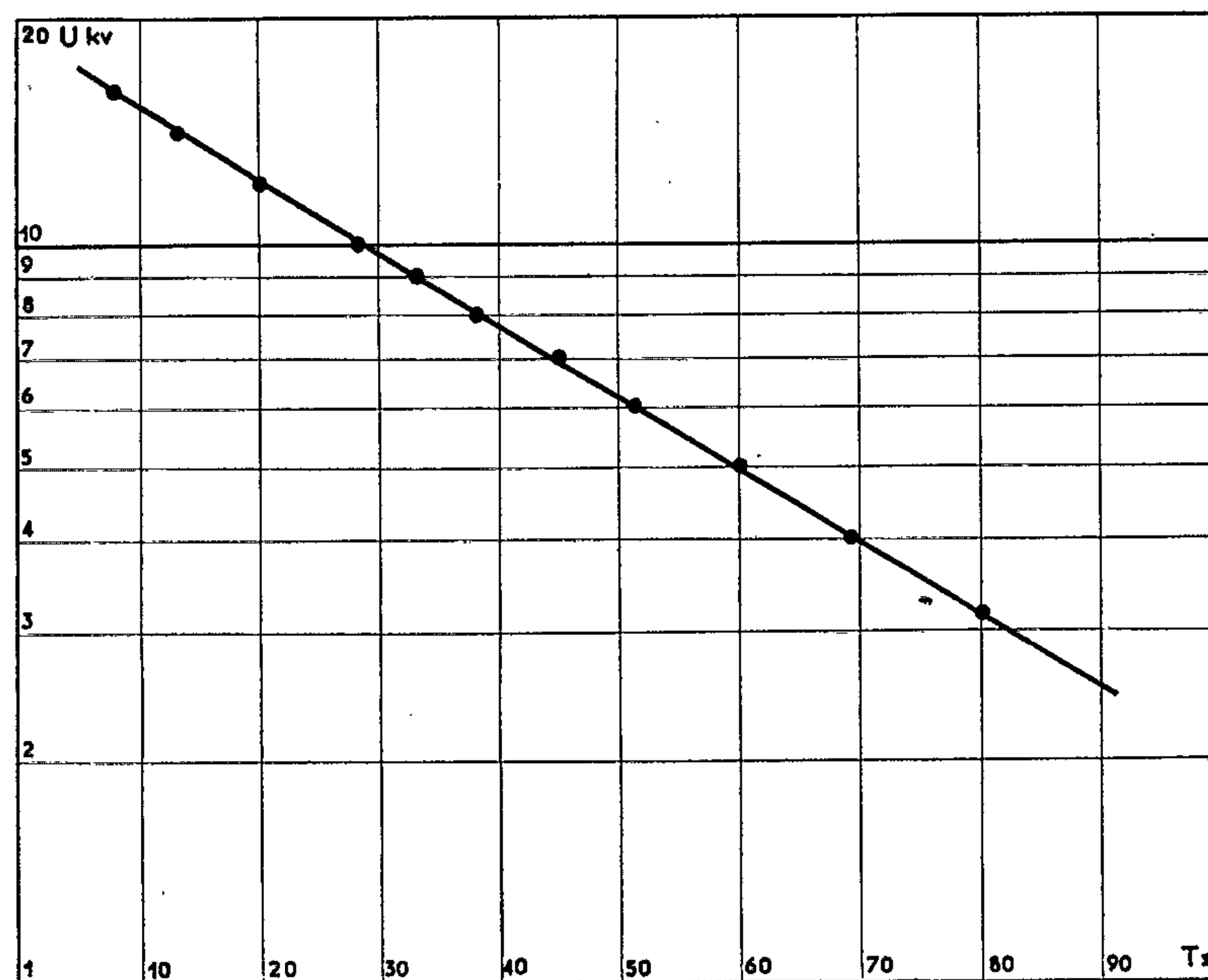


Fig. 2. — Variations de la tension aux bornes de la cellule en fonction du temps lors de la décharge. $\tau = 45$ s.

du type $I - I_l = At^{-n}$, A et n ne dépendent pas du temps t, et la variation de I_l est négligeable dans l'intervalle de temps considéré. Si le champ appliqué au liquide est inférieur à 3 kV/mm, la décharge par contre suit une loi exponentielle (*fig.* 2), le liquide possède donc alors une résistivité vraie. La mesure du temps de relaxation électrique de conduction τ permet d'ailleurs de retrouver la valeur de la résistivité mesurée sous champ continu.

ρ mesuré sous champ continu................ $(1,3 \pm 0,2).10^{13}$ Ω.cm
ρ déduit de $\tau = 45$ s......... .... $(1,45 \pm 0,1).10^{13}$ »

L'électrodialyse apparaît bien comme un phénomène irréversible d'épuration électrique : lors de la charge, des impuretés ioniques de natures variées

participent à la conduction; une partie de ces impuretés est éliminée par les membranes et la décharge obéit à une loi exponentielle correspondant au déplacement des porteurs restants. Il y a lieu de noter une différence essentielle avec l'effet Maxwell-Wagner dans les isolants composites qui donnent à la charge comme à la décharge une loi de la forme A t^{-n} caractéristique de pertes réversibles, l'élimination des porteurs occlus ne pouvant

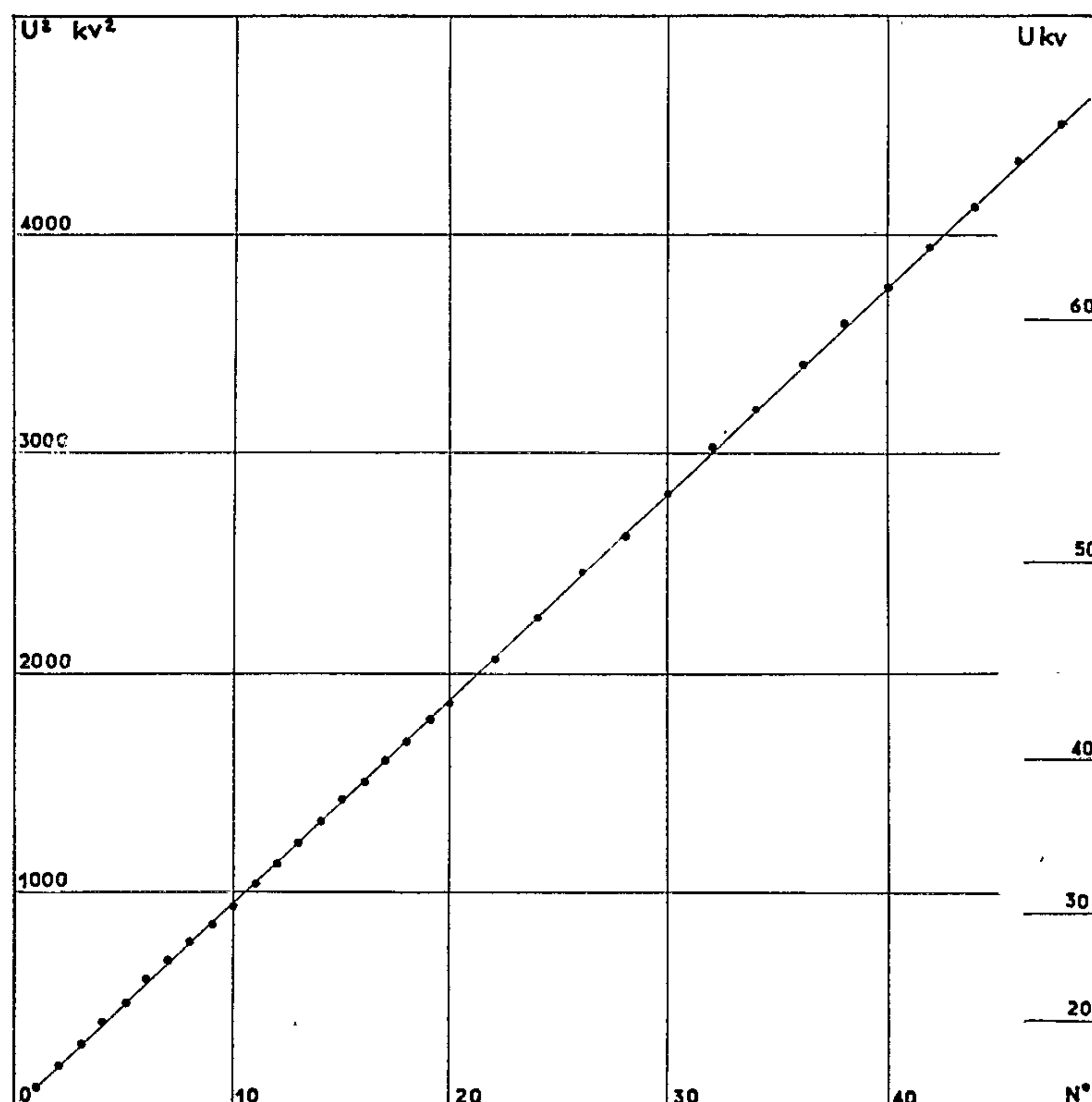


Fig. 3. — Loi de Kerr. Variations du carré de la tension aux bornes de la cellule en fonction de l'ordre des franges sombres observées entre polariseur et analyseur croisés. Distance entre membranes : 4 mm.

avoir lieu contrairement à ce qui se passe au contact des électrodes membranes.

Le champ électrique entre membranes est suffisamment uniforme ($\Delta E/E \leq 2.10^{-2}$) pour que l'observation des minimums d'intensité lumineuse entre polaroïds croisés permette de vérifier avec une précision remarquable (5.10^{-3}) la loi de Kerr dans le nitrobenzène jusqu'à des champs aussi grands que 17 kV/mm (*fig.* 3). L'application de champs supérieurs provoquerait l'attraction électrostatique des membranes.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(¹) G. Brière et N. Félici, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3237.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la conductivité électrique du nitrate d'argent au voisinage du point de fusion.* Note (*) de MM. **Michel Bizouard** et **Pierre Cerisier**, présentée par M. René Lucas.

On a déterminé la conductivité électrique spécifique, en fonction de la température, du nitrate d'argent au voisinage du point de fusion. Les courbes $\sigma = f(T)$ font apparaître un phénomène d'hystérésis et une « préfusion » très marqués. Le rapport des conductivités à l'état liquide et à l'état solide est de l'ordre de 2 à la température de fusion.

Nous avons mesuré la conductivité électrique du nitrate d'argent de quelques degrés au-dessus du point de fusion jusqu'à la température ordinaire en vue de déterminer en particulier la variation de cette propriété lorsque ce sel passe de l'état liquide à l'état solide.

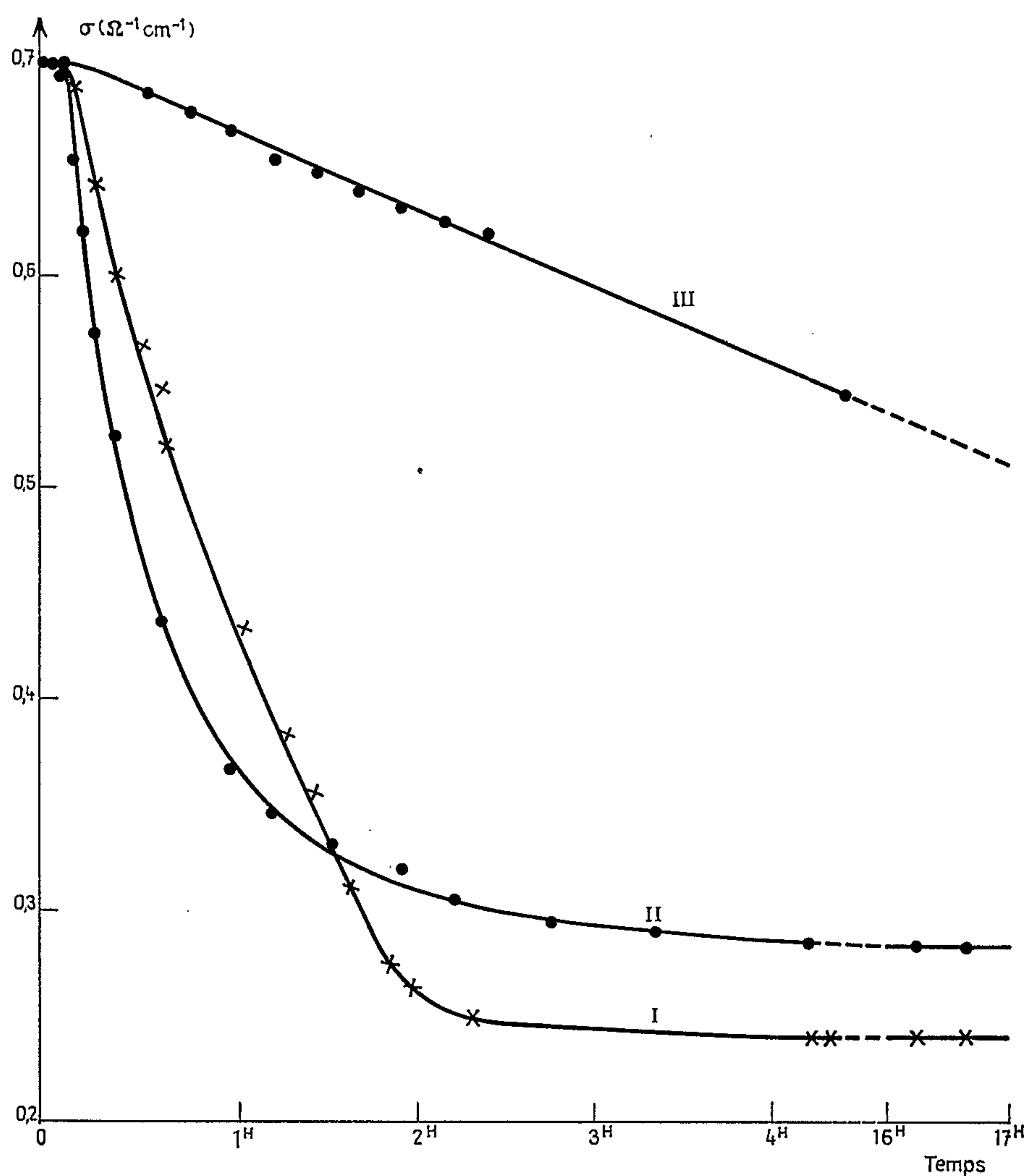


Fig. 1.

Cette étude a exigé la mise au point [1] d'un appareillage d'enregistrement simultané de la conductivité et de la température en fonction du temps. D'autre part, la température du volume de substance doit être maintenue constante, durant plusieurs heures, à cause de phénomènes de « retard » importants; de plus, ces « paliers » de température doivent pouvoir être réalisés très près les uns des autres. Le four que nous avons construit est à quadruple enroulement chauffant et est stabilisé par deux chaînes régulatrices. Ses performances permettent de maintenir la tempé-

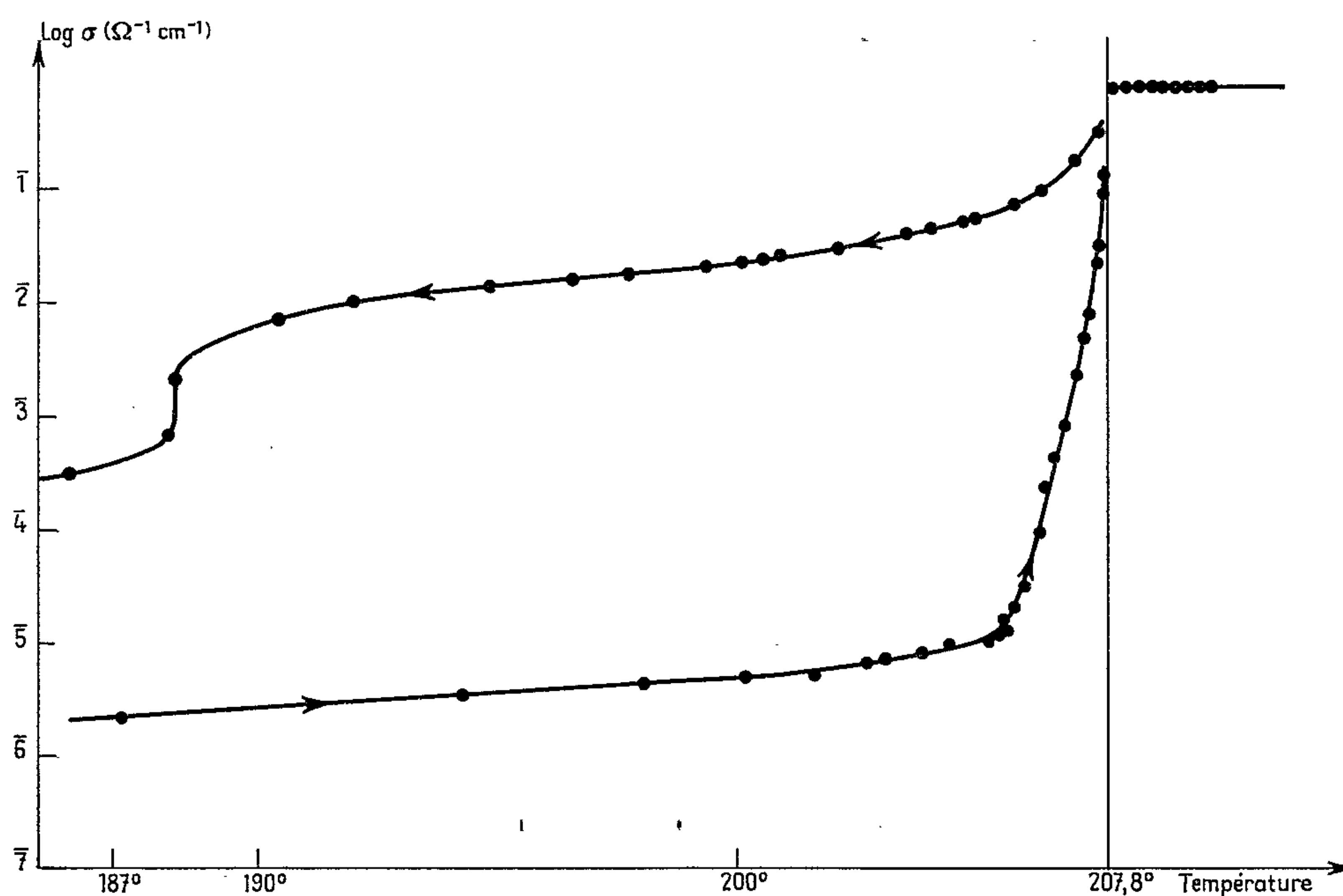


Fig. 2.

rature constante à 0,01 degré près durant un jour et de réaliser des « paliers » de température successifs présentant des écarts de 0,05 degré de l'un à l'autre.

Le sel employé est du nitrate d'argent Prolabo R.P., recristallisé et convenablement desséché. La cellule de conductivité, en pyrex, est formée de deux tubes verticaux dans lesquels plongent les deux électrodes d'amenée et de sortie du courant 1000 Hz. Ils sont reliés par un tube horizontal en forme de demi-circonférence, ayant une section de 0,13 cm². Le volume de sel dont on mesure la résistance est celui de ce tube compris entre deux sondes de mesure qui arrivent directement dans ce dernier. Pour éliminer l'influence d'une éventuelle réaction entre le nitrate d'argent et le pyrex, nous utilisons des cellules vieillies par un contact prolongé avec le sel liquide.

Les courbes de la figure 1 montrent les variations de la conductivité du volume de nitrate d'argent au cours de la solidification. Pour assurer la cristallisation de tout le volume étudié, nous abaissons sa température

jusqu'à une valeur T_1 légèrement supérieure à celle T_0 du point de solidification, puis nous fixons la température du four à une valeur T_2 légèrement inférieure à T_0. Les courbes I et II correspondent à des écarts $T_0 - T_2$ de 0,1 à 0°,2 tandis que la courbe III représente les variations de la conductivité pour un écart $T_0 - T_2$ beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,02 degré. Ces courbes correspondent également à des écarts $T_1 - T_0$ différents.

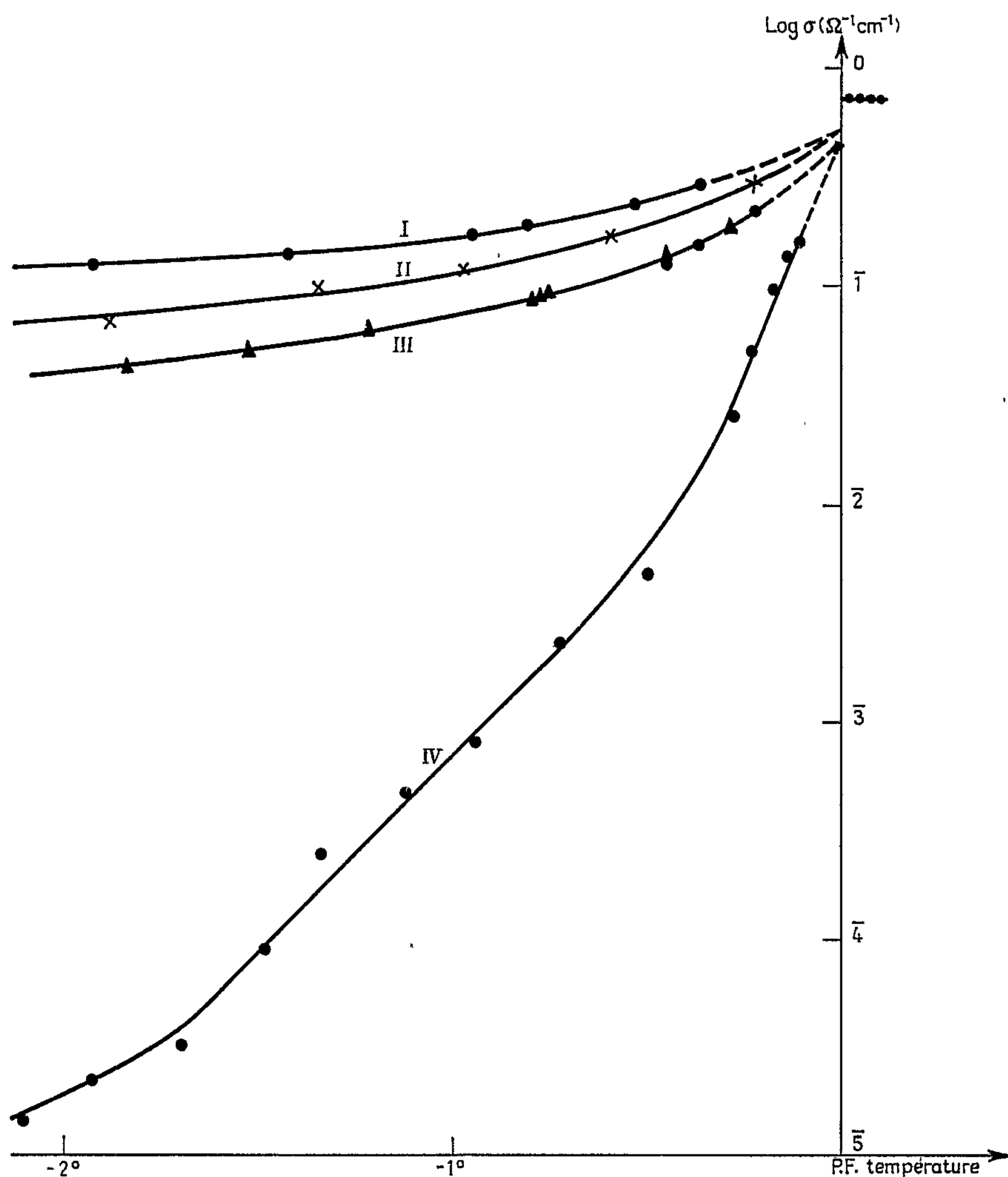


Fig. 3.

Les valeurs différentes de la conductivité du nitrate d'argent solide obtenu à chaque cristallisation ne sont pas dues uniquement au fait que la température T_2 diffère dans chaque échantillon, mais sont surtout d'ordre structural. En effet, si nous continuons à refroidir les phases solides nous obtenons les courbes I, II et III de la figure 3.

Cette affirmation est corroborée par l'existence de phénomènes de retard et d'hystérésis. Le phénomène de retard se manifeste pour toute variation de température du nitrate d'argent solide : la conductivité n'atteint une

valeur constante que plusieurs heures (10 à 24) après que la nouvelle température ait atteint son palier de stabilisation. Le phénomène d'hystérésis est mis en relief par les courbes de la figure 2 : la courbe I a été obtenue par refroidissement à partir de la phase liquide, la courbe II par lent réchauffement de la phase solide à partir de la température ordinaire après qu'elle y soit restée plusieurs jours.

La courbe I correspond certainement à une structure très lâche, le nitrate d'argent possédant un nombre de défauts plus grand que celui qu'il devrait avoir à la température considérée.

Au contraire, la courbe II donne la conductivité d'un solide ayant un nombre de défauts normal. La forte augmentation de la conductivité, à partir de deux degrés environ du point de fusion suggère un phénomène de préfusion ([2]) qui consisterait en la création de défauts en surnombre. La figure 3 montre que les différentes courbes I, II, III et la courbe II convergent en un même point : à cette température existerait un nitrate d'argent dont la structure posséderait le nombre de défauts maximaux qu'il peut avoir sans passer à l'état liquide. Une augmentation infime du nombre de défauts provoque la fusion.

Soit σ_S la valeur, déterminée par extrapolation, de la conductivité du nitrate d'argent solide à la température de fusion T_0. Le rapport des conductivités à l'état liquide σ_L et à l'état solide σ_S à la température T_0 est

$$\frac{\sigma_L}{\sigma_S} = 1,6.$$

Cette valeur diffère notablement de celle donnée par Ubbelohde ([2]). Elle pourrait être en relation avec la faible variation du volume à la fusion (0,07 %) ([2]). La comparaison avec les nitrates alcalins devrait fournir des renseignements intéressants sur ce point.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) P. Cerisier, *Bull. Soc. Phys.*, n° 3, 1964.

([2]) W. J. Davis, S. E. Rogers et A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, p. 14.

(Laboratoire de Physique MPC 3, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par chromatographie en phase gazeuse des produits légers de la radiolyse du polyoxyéthylèneglycol en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Christian Decker**, Mlle **Monique Vacherot** et M. **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie en phase gazeuse des produits légers de la radiolyse oxydante du polyoxyéthylèneglycol en solution aqueuse montre que les deux esters formiques du glycol sont des produits importants de la réaction. On étudie l'effet de concentration en polymère et celui du pH des solutions.

Dans le cadre de l'étude de la radiolyse oxydante du polyoxyéthylèneglycol actuellement en cours au laboratoire, deux travaux présentés récemment ont permis de dégager les caractéristiques essentielles de la cinétique de coupure des macromolécules, le premier dans le chloroforme ([1]) et le second dans l'eau ([2]).

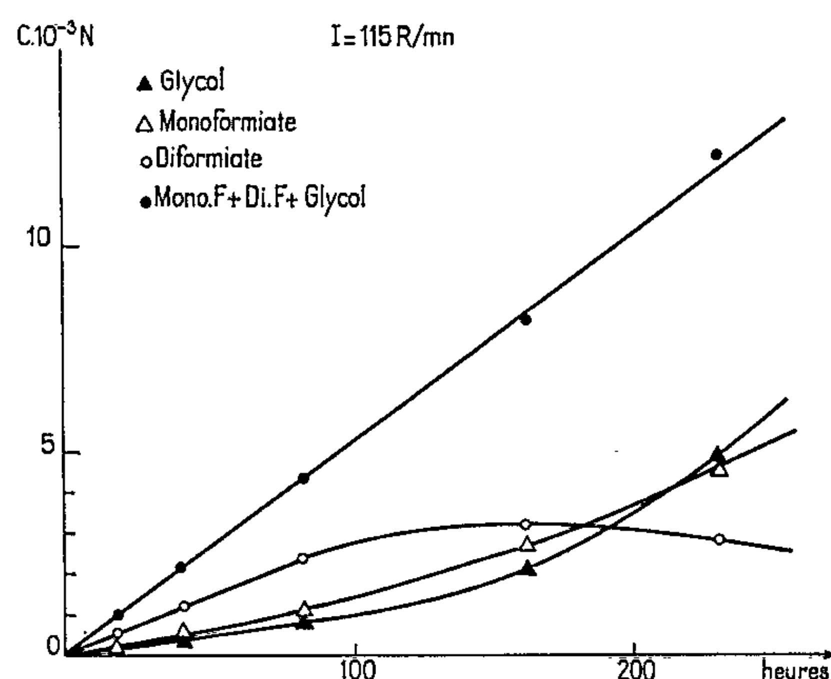


Fig. 1. — Cinétique de formation des produits de la radiolyse.

Dans le chloroforme, la propriété principale des macroradicaux peroxyles —O—CH (O—O)—CH_2— paraît être leur décomposition monomoléculaire avec formation d'une fonction ester formique à l'extrémité d'un fragment et d'un radical α-alcoxy-alcoxyle à l'extrémité de l'autre fragment, radical participant à la propagation de la chaîne de dégradation. L'étude comparée des rendements en coupures de macromolécules, déterminés par viscosimétrie sur les solutions irradiées, et en esters formiques, déterminés par spectrographie infrarouge sur les solutions irradiées puis sur les polymères récupérés par évaporation sous vide, démontre qu'une grande partie des esters est portée par des produits légers. Ceux-ci résulteraient de coupures rapprochées dues à l'action des radicaux α-alcoxy-alcoxyles initiaux, coupures dont l'analyse viscosimétrique ne tient pas compte.

Dans l'eau, la similitude des résultats concernant la cinétique de formation des coupures déterminée par viscosimétrie fait penser que les propriétés mises en évidence dans le chloroforme régissent aussi la réaction. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons commencé la caractérisation des produits légers apparus au cours de la dégradation et l'étude de leur cinétique de formation en utilisant la chromatographie en phase gazeuse.

Conditions expérimentales. — Les expériences décrites ci-dessous ont été faites entre les pH 1 et 13, sur des solutions contenant de 0,5 à 6 % en poids d'un échantillon de masse moléculaire $M_p = 15\,000 \pm 500$. Les irradiations ont été effectuées à 25°C sous un débit de dose de 115 r/mn et une pression d'oxygène de 1 kg/cm² établie après élimination de l'azote par barbotage. Le volume de liquide dans les éprouvettes était voisin de 5 cm³ et le rapport surface/volume voisin de 1.

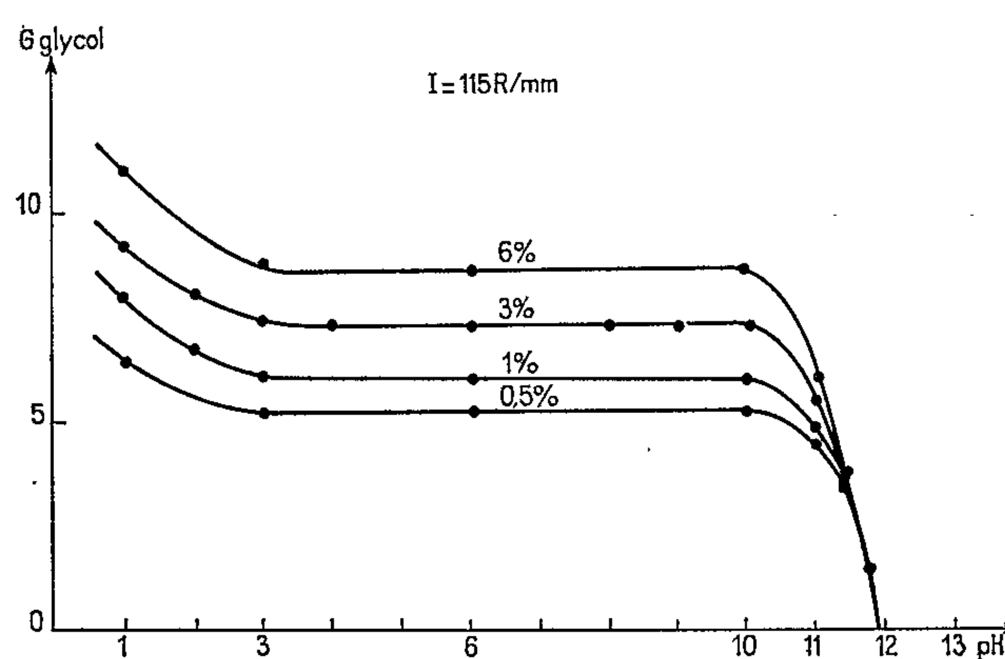


Fig. 2. — Variation du rendement radiochimique G_{glycol} avec la concentration en polymère.

L'analyse des solutions par chromatographie en phase gazeuse a été réalisée à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer, modèle n° 116, équipé d'un catharomètre et d'un détecteur à ionisation de flamme. Les séparations ont été effectuées sur des colonnes dont le support inerte était constitué par du fluoropack qui présente l'avantage de diminuer au maximum l'adsorption de l'eau. La phase stationnaire était, soit du carbowax 600 (polyoxyéthylèneglycol), soit de l'huile de silicone DC 710. La température des expériences était respectivement de 150 et 120°C.

Caractérisation des esters formiques et des formals. — Les produits essentiels de la dégradation oxydante sont les deux esters formiques du glycol et leurs produits d'hydrolyse : glycol et acide formique. Ces produits ont été caractérisés en comparant les temps de rétention à ceux de produits connus.

D'autre part, nous avons trouvé que des produits de masse moléculaire peu élevée possèdent la fonction formale. En effet l'hydrolyse acide

de la fraction volatile des solutions, séparée par lyophilisation, libère de l'aldéhyde formique qui a été identifié soit par chromatographie en phase gazeuse, soit par réaction avec l'acide chromotropique.

La sensibilité de la détection par ionisation de flamme utilisable pour les esters et le glycol a permis de suivre la production de ces substances dans d'excellentes conditions. La détection par conductibilité thermique qui a dû être utilisée pour l'acide formique donne de moins bons résultats. En comparant les rendements obtenus en glycol et acide formique libérés par hydrolyse au cours des irradiations, on trouve que le second est légèrement supérieur au double du premier. La production d'acide formique ne pouvant être entièrement expliquée par l'hydrolyse des esters du glycol, il est donc probable qu'une fonction ester formique apparaît à l'extrémité de certains segments lourds conformément à ce qui a été trouvé dans le chloroforme [1]. Par contre nous n'avons pu déceler la présence de fonctions formales sur les polymères lyophilisés après irradiation.

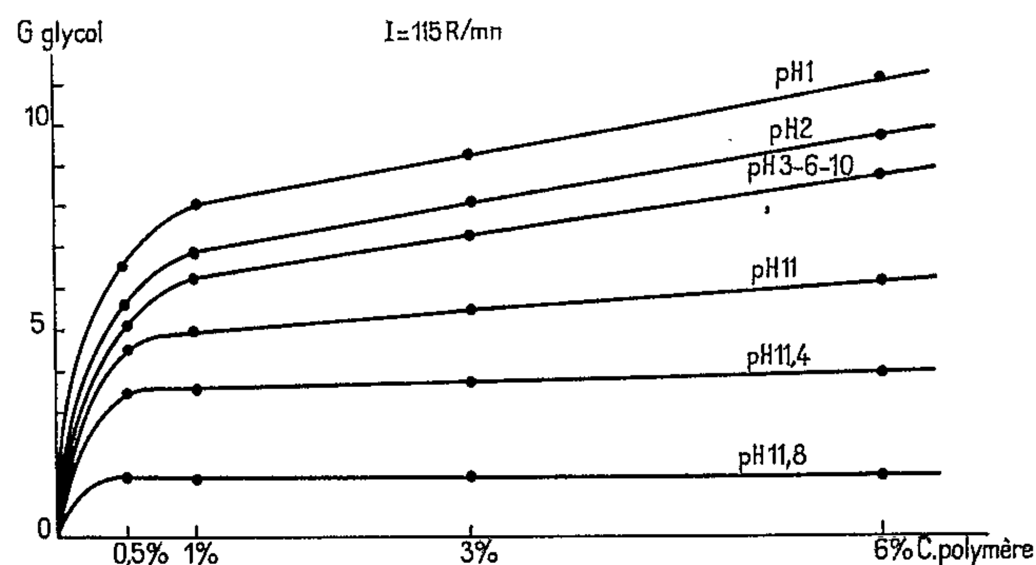


Fig. 3. — Variation de G_{glycol} avec le pH.

Cinétique de formation des esters formiques du glycol et discussion des résultats. — La détermination des rendements initiaux en mono et diester formiques du glycol est rendue très difficile par le fait que ces esters subissent une hydrolyse dont la vitesse dépend du pH et du degré d'estérification, l'hydrolyse du diester étant plus rapide que celle du monoester. Pour faciliter la discussion de ces résultats nous avons ramené la formation des esters du glycol à celle du glycol qui proviendrait de leur hydrolyse totale :

— Dans la période initiale des irradiations, la production globale de glycol est proportionnelle à la dose de rayonnement absorbée. La figure 1 donne à titre d'exemple les résultats obtenus par irradiation de solutions à 1 %, pH 6.

— A concentration constante en polymère, cette production dépend du pH. En l'exprimant en rendement indirect G_{glycol} (moles de glycol formées pour 100 eV absorbés par les solutions), on voit sur la figure 2 que G décroît quand le pH augmente de 1 à 3 environ, reste pratiquement

constant jusqu'à un pH voisin de 10, puis décroît rapidement pour s'annuler vers le pH 12. En restant sur le plan qualitatif, notons que l'allure de ces résultats concorde parfaitement avec celle du rendement en coupures de macromolécules déterminé par viscosimétrie dans le travail cité en référence (²). Jusqu'au pH 10, elle montre la relation entre le rendement de la dégradation et les variations de G_{OH} dans la radiolyse de l'eau. La chute du rendement de la dégradation observée au-delà du pH 10 traduit la diminution de la concentration relative en radicaux OH actifs du fait du déplacement de l'équilibre d'ionisation (³) :



$$OH \rightleftharpoons O^- + H^+.$$

— A pH constant, la variation de G_{glycol} avec la concentration (*fig.* 3) indique à partir de quelle concentration, on peut admettre que la totalité des radicaux provenant de la radiolyse du solvant est captée par le polymère ($c \geqq 1\%$). Au-delà de cette concentration, la variation linéaire de G_{glycol} avec la concentration traduit l'importance de la réaction en chaîne qui dépend du pH.

Conclusion. — La suite du travail nécessite l'étude en fonction du débit de dose. Notons par ailleurs que la structure chimique du paradioxanne, dimère de l'oxyde d'éthylène, permettait de prévoir qu'il ne devrait pas exister de différence fondamentale entre les mécanismes de formation des produits de la dégradation oxydante du polyoxyéthylèneglycol et de celle de ce solvant. L'application de la même technique aux solutions aqueuses de paradioxanne et au paradioxanne pur, nous permet déjà de confirmer cette prévision .

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(¹) F. Gugumus et J. Marchal, *Congrès de Chimie macromoléculaire*, I.U.P.A.C., août-septembre 1965, Communication P 518; F. Gugumus, *Thèse de Doctorat es sciences* 15 octobre 1965, Strasbourg.

(²) C. Crouzet et J. Marchal, *Congrès de Chimie macromoléculaire*, Prague, août-septembre 1965, Communication P 514.

(³) J. Rabani et M. S. Matheson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3175.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Obtention de dérivés aminés réticulés de l'amidon au moyen d'une bis-époxyamine. Étude cinétique et propriétés d'échange anionique.* Note (*) de MM. **Claude-M. Bruneau** et **Philippe Cognard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude cinétique de l'action de la N-méthyl-bis-époxypropylamine sur un alcali-amidon, ainsi que la détermination des caractéristiques d'échange anionique des produits obtenus ont été effectuées et comparées à celles des dérivés cellulosiques obtenus dans des conditions similaires.

L'action d'une mono-époxyamine telle que l'époxy-1.2 diéthylamino-3 propane sur l'amidon ou un alcali-amidon permet d'obtenir des dérivés susceptibles de fixer les colorants directs acides pour laine et d'être utilisés comme échangeurs anioniques de basicité moyenne ([1]). Comme dans le cas de la cellulose [([2]), ([3])], l'utilisation d'un réactif aminé possédant deux fonctions réactives époxydiques susceptibles de réagir sur les groupements hydroxyle de l'amidon, devrait conduire à des dérivés aminés réticulés possédant des propriétés d'échange intéressantes.

Afin de mieux mettre en évidence la nature tridimensionnelle d'un réseau se traduisant par l'insolubilité des produits obtenus, nous avons cru opportun d'utiliser comme produit de départ, non pas l'amidon, mais l'amylose, fraction soluble constituée vraisemblablement de chaînes macromoléculaires linéaires. Cette fraction a été extraite d'un amidon de maïs par plusieurs dissolutions à l'eau chaude (70°C) suivies de reprécipitations au butanol en milieu légèrement acide, et lavages successifs ([4]).

Afin de rendre les résultats comparables à ceux obtenus à partir de l'alcali-cellulose, nous avons préparé une alcali-amylose de concentration en soude similaire : 3 g de solution de soude à 25 % par gramme d'amylose.

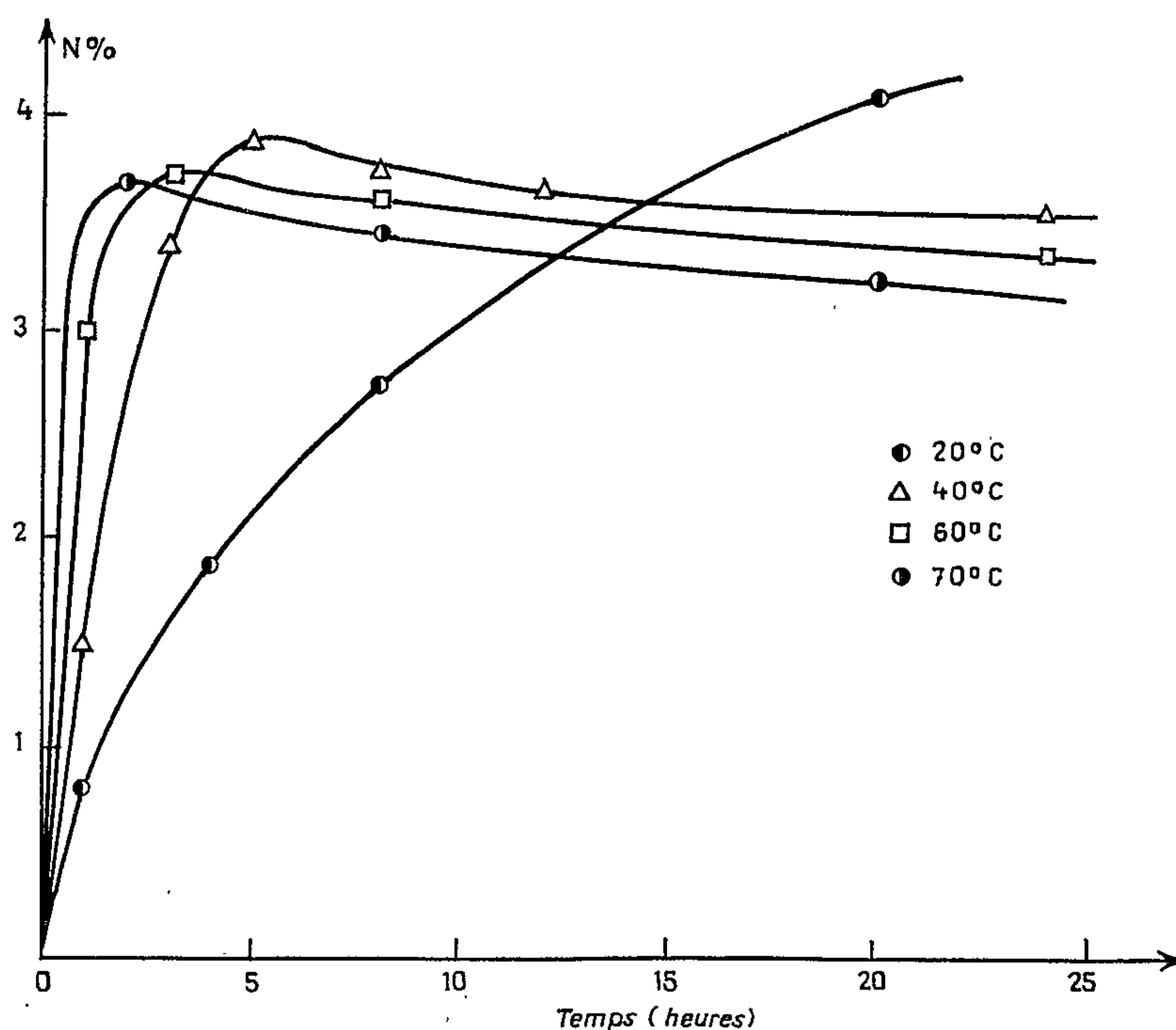
L'alcali-amylose est ensuite additionnée de bis-époxyamine à raison de 4 g par gramme d'amylose puis abandonnée dans une enceinte à température réglable (20 à 70°C) pendant un temps variable suivant les expériences (1 à 24 h).

Les produits de la réaction sont abondamment lavés (1 l d'eau distillée à 70°C) plusieurs fois pendant 30 mn jusqu'à ce que les eaux de lavage présentent un pH identique à celui de l'eau distillée et ne contiennent plus aucune trace de polymère soluble. Ils sont ensuite lavés à l'alcool éthylique et séchés pendant 2 h à 80°C.

La couleur des produits obtenus varie du blanc, pour les échantillons obtenus à 20°C, au jaune plus ou moins foncé pour ceux obtenus à température voisine et supérieure à 40°C. Ils ont un aspect pulvérulent et gonflent en milieu aqueux.

Étude cinétique. — Les taux d'azote fixé, déterminés par la méthode dite du micro-Dumas sont représentés sur la figure ci-après, en fonction de la durée de réaction, aux températures considérées.

Les courbes isothermes montrent que, comparativement aux dérivés cellulosiques correspondants, le taux maximal d'azote fixé, de 1 % environ supérieur, est atteint beaucoup plus rapidement, vraisemblablement en raison d'une plus grande accessibilité des chaînes linéaires d'amylose gonflée. Le réseau d'amylose aminée ainsi constitué, du fait de son caractère moins superficiel et moins hétérogène que celui de la cellulose aminée, subit, pour des durées de réactions et des températures croissantes, une dégradation plus uniforme, se traduisant par une décroissance moins



Variation du taux d'azote en fonction de la durée de réaction pour différentes températures.

rapide du taux d'azote fixé. Néanmoins, il semble qu'il ne soit pas possible, pour la concentration de réactif utilisée, d'atteindre des taux d'azote supérieurs à 4 % (à 40°C), soit un taux de substitution topochimique des fonctions hydroxyle de l'amylose de 52 % environ.

Propriétés d'échange anionique. — Les sélectivités et les capacités des résines ont été déterminées selon les techniques décrites antérieurement ([3]). D'une façon générale, comme les dérivés cellulosiques correspondants, les résines obtenues sont des échangeurs de basicité moyenne (pH de neutralisation de la suspension en équilibre avec une solution normale de chlorure de potassium égale à 4,5) et présentent une bonne stabilité de leur capacité d'échange au cours des cycles d'échange. Cette capacité expérimentale est très proche (95 à 98 %) de la capacité théorique déduite du taux d'azote fixé. Néanmoins, elle s'en éloigne à mesure que les résines

ont été obtenues dans des conditions opératoires plus énergiques. La sélectivité vis-à-vis des ions chlorure et nitrate est également constante mais supérieure ($\log K = 0,3$), l'ion nitrate restant le plus absorbé. La différence d'affinité entre l'ion chlorure monovalent et l'ion sulfate bivalent diminue moins rapidement à force ionique constante en fonction du degré de substitution lorsque celui-ci est élevé, ce qui laisse présager l'existence d'un réseau tridimensionnel plus lâche.

En conclusion, l'étude cinétique de l'action de la N-méthyl-bis-époxypropylamine sur l'alcali-amylose, en phases hétérogènes, dans des conditions identiques à celles d'obtention des dérivés cellulosiques correspondants, ainsi que l'étude des propriétés d'échange anionique des produits obtenus, montrent la formation d'un réseau tridimensionnel plus homogène quant à la répartition des ponts échangeurs au sein du support amylosique, en raison d'une plus grande accessibilité des chaînes linéaires par le réactif. Il en résulte l'obtention d'échangeurs anioniques de caractéristiques améliorées.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Y. Merle, *J. Rech. C. N. R. S.*, 51, 1960, p. 91-115.
(2) C. M. Bruneau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2413.
(3) C. M. Bruneau et J. R. Prigent, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4748.
(4) R. W. Kerr et G. M. Severson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 193.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École supérieure de Physique et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude rhéologique de systèmes complexes macromoléculaires : de l'évaluation du gradient de vitesse (cas de cylindres coaxiaux).* Note (*) de MM. **Richard Adrien Schutz** et **Yvon Nedonchelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement rhéologique non newtonien de systèmes complexes, tels que les empois d'amidon, peut être souvent décrit par la relation $\tau = \text{KD}^n$ (τ, contrainte de cisaillement; D, gradient de vitesse appliqué, imposé).

Le gradient réel D_r est lié au gradient D^* calculé pour les liquides newtoniens, par la relation

$$D_r = D^* A, \qquad \text{où} \quad A = \frac{1-\left(\frac{r}{R}\right)^2}{n\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{2}{n}}\right]}.$$

Les systèmes complexes, que constituent les dispersions de substances macromoléculaires à — relativement — fortes concentrations correspondent à des agrégats moléculaires gonflés, dispersés dans une solution macromoléculaire; de ce fait, ils peuvent être assimilés à des émulsions; c'est, par exemple, le cas des empois d'amidon aux concentrations d'utilisation pratique.

La plupart de ces systèmes ont un comportement rhéologique non newtonien; ils peuvent être décrits fréquemment par des relations simples entre la contrainte de cisaillement τ et le gradient de vitesse D [(1) à (3)]; ainsi, on vérifie souvent que

$$\tau = \text{KD}^n, \tag{1}$$

d'où

$$D = (K^{-1}\tau)^{\frac{1}{n}}. \tag{2}$$

Par analogie avec les liquides newtoniens pour la description du comportement rhéologique on définit un « coefficient de viscosité apparente » par le rapport

$$\eta'_i = \frac{\tau_i}{D_i},$$

variant avec chaque gradient de vitesse D_i.

Dans ce but, on utilise des appareils à cylindres coaxiaux dans l'entrefer desquels on peut espérer avoir un écoulement laminaire ou du moins quasi laminaire pour rester dans l'analogie newtonienne.

Soient R et r les rayons du cylindre extérieur fixe et du cylindre intérieur tournant à la vitesse tangentielle v, et à la vitesse angulaire $\omega = \Omega$.

A l'équilibre, le couple de torsion mesuré M est transmis à toutes les couches du liquide et est subi intégralement par elles.

Pour une couche située à une distance ρ du centre, si l est la longueur active du cylindre tournant, la contrainte subie en ρ devient

$$\tau_\rho = \frac{M}{2\pi l \rho^2}. \tag{3}$$

Puisque $D = -(dv/d\rho) = -\rho(d\omega/d\rho)$, de (2) et (3), il vient

$$-\frac{d\omega}{d\rho} = \frac{1}{\rho}\left[\frac{M}{2\pi l \rho^2 K}\right]^{\frac{1}{a}},$$

d'où

$$\omega = \frac{a}{2}\left(\frac{M}{2\pi l \rho^2 K}\right)^{\frac{1}{a}} + \text{Cte}. \tag{4}$$

Pour $\rho = R$, $\omega = 0$ et pour $\rho = r$, $\omega = \Omega$; d'où

$$\Omega = \frac{a}{2}\left(\frac{1}{K}\,\frac{M}{2\pi l r^2}\right)^{\frac{1}{a}}\left[1 - \left(\frac{r^2}{R^2}\right)^{\frac{1}{a}}\right]. \tag{5}$$

Pour $\omega = \Omega$, $\tau_\rho = \tau_r$; de (3) et de (5) on tire

$$\left(\frac{1}{K}\tau_r\right)^{\frac{1}{a}} = \frac{2\Omega}{a\left[1 - \left(\frac{r^2}{R^2}\right)^{\frac{1}{a}}\right]} = D_v. \tag{6}$$

Le gradient *vrai* D_v dépend donc aussi du paramètre a.

Remarque. — Pour les liquides newtoniens $a = 1$ et de (6) on retrouve la relation classique

$$D_N = \frac{2\Omega}{1 - \frac{r^2}{R^2}}. \tag{7}$$

De la comparaison entre le gradient de vitesse vrai D_v pour les systèmes non newtoniens où l'on vérifie que $\tau = KD^a$ et le gradient de vitesse D_N pour les systèmes newtoniens, il ressort que

$$D_v = D_N A, \tag{8}$$

où

$$A = \frac{1 - \frac{r^2}{R^2}}{a\left[1 - \left(\frac{r^2}{R^2}\right)^{\frac{1}{a}}\right]}. \tag{9}$$

A priori, a est inconnu. On définit un gradient $D^* = D_N$ par la relation (7), applicable en fait aux seuls liquides newtoniens et il faudrait corriger D^* en D_v selon (8) et (9). Donc

$$\tau = K D_v^a \tag{10}$$

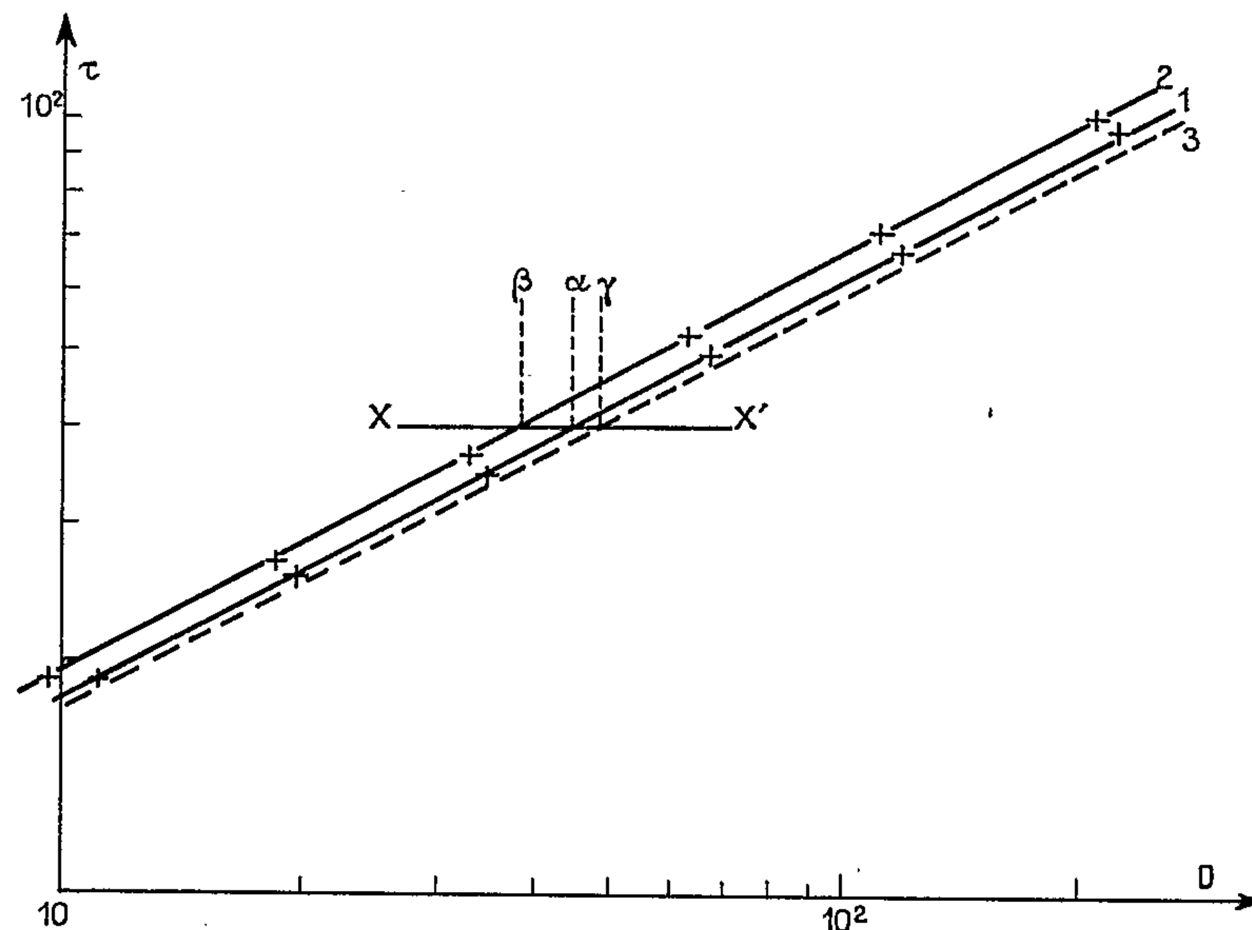
et

(11) $$\tau = K(D^{\star}A)^{a} = (KA^{a})\,D^{\star a}.$$

Si l'on représente $\log \tau$ en fonction de $\log D^{\star}$ et de $\log D_v$ on obtient des droites parallèles, puisque [dans (10) et (11)], a reste constant.

D'où la méthode : On trace en échelle doublement logarithmique τ mesurée en fonction de $D^{\star}$ calculée, on obtient ainsi une droite $\tau = K^{\star} D^{\star a}$ qui permet de trouver la valeur du paramètre a et de tracer la parallèle correspondant à la valeur $\tau = KD_v^a$ avec $K^{\star} = KA^a$ (ou $D_v = D^{\star} A$).

Application. — A titre d'exemple, nous avons tracé le rhéogramme à 50°C d'un empois d'amidon de riz à 40 g/1000 ml de solution préparée selon (3) (*voir* figure).



Rhéogramme à 50°C d'un empois d'amidon de riz à 40 g/1000 ml.
En ordonnées : contraintes de cisaillement τ en dynes.cm^{-2};
En abscisses : gradients de vitesse : D en s^{-1}.

Les droites $\log \tau = f(\log D^{\star})$: 1 et 2 traduisent les résultats obtenus avec des équipements de mesure pour lesquels

$$\left(\frac{r_1}{R_1}\right)^2 = 0,983 \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{r_2}{R_2}\right)^2 = 0,633.$$

Avec $a = 0,54$, les droites corrigées 1′ ($A_1 = 1,07$) et 2′ ($A_2 = 1,19$) sont pratiquement superposées et donnent la droite 3.

Pour estimer les divergences dues à la façon classique d'apprécier le comportement rhéologique ($D^{\star}$ au lieu de D_v) nous avons calculé les gradients correspondant à une contrainte de 40 dynes.cm^{-2} (droite XX′) :

$D_1^{\star}$ (point α) = 45 s^{-1}, $D_{v1}(\gamma) = 48$ s^{-1}.
$D_2^{\star}$ (point β) = 38,5 s^{-1}, $D_{v2}(\gamma) = 46$ s^{-1}.

L'écart entre les gradients passe de 15 % (façon classique) à 4 % (méthode proposée) et devient du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) F. D. FARROW, G. M. LOWE et S. M. NEALE, *J. Textile Institute*, 14, 1923, p. T 414 et 19, 1928, p. T 18; S. WINKLER, *Die Stärke*, 9, 1957, p. 219.

(2) W. PHILIPPOFF, *Viskosität der Kolloïde* (Dresde et Leipzig, 1942).

(3) R. A. SCHUTZ, *Die Stärke*, 15, 1963, p. 394 et *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2355.

(4) G. W. SCOTT-BLAIR, *Rheologica Acta*, 4, n° 1, 1965, p. 53; R. S. BRODKEY, *Ind. Eng. Chemistry*, 54, n° 9, 1962, p. 44.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée aux textiles, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, rue Alfred-Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Analyse des populations électroniques moléculaires par transformation unitaire d'une base d'orbitales atomiques* (1). Note (*) de MM. **Guiseppe Del Re** et **Simon Diner**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'analyse des populations électroniques moléculaires obtenues à partir d'une base d'orbitales atomiques localisées sur les différents atomes d'une molécule (méthode L.C.A.O.) est en général effectuée dans la même base d'orbitales atomiques. On est ainsi conduit à concentrer son attention sur les centres atomiques, ce qui a pour conséquence de ne pas suffisamment traduire l'existence des liaisons chimiques. Même une analyse comme celle proposée par Mulliken (2), qui distingue des populations atomiques nettes et des populations de recouvrement, n'est pas satisfaisante de ce point de vue : car ces populations, dépendant du recouvrement des orbitales atomiques choisies, ne correspondent pas à une définition précise de la liaison chimique. En particulier, pour des orbitales orthogonales, qui sont peut-être les plus satisfaisantes pour la définition des charges atomiques (3), les populations de recouvrement sont nulles. De fait, la division du nuage électronique d'une molécule en parties atomiques et parties de liaison est arbitraire, car on ne peut imaginer une frontière réelle quelconque entre ces parties (4). Il est donc certainement légitime, et, pour certaines corrélations, plus utile, de remplacer les populations de recouvrement (ou les indices de liaison) par des populations obtenues en répartissant le nuage des électrons selon les liaisons uniquement [(5), (6)]. Dans ce but, on peut essayer de définir la population électronique de chaque liaison en lui associant une fraction bien spécifiée du nuage électronique. Une telle analyse par liaison devrait être réalisée de manière à faire pendant à l'analyse habituelle en termes de charges atomiques, dans le cadre d'une même méthode (par exemple, la méthode de Hückel) : elle permettrait ainsi de compléter dans ce même cadre l'interprétation de la réalité chimique et, de plus, elle faciliterait la comparaison de la méthode L.C.A.O. à d'autres méthodes, comme celle de l'électron libre (7).

Pour satisfaire à ces conditions, nous cherchons une transformation unitaire D de la base des orbitales atomiques qui mène à une base d'orbitales *de liaison* entièrement équivalente à la base primitive. La transformation D peut être définie à partir de la matrice B dont les colonnes expriment les orbitales moléculaires des différentes liaisons considérées comme des molécules diatomiques isolées : on calcule D sous la condition que ses colonnes fassent un angle aussi petit que possible avec les colonnes correspondantes de B, dans l'espace défini par la base atomique. Ce procédé à déjà été utilisé dans une étude de l'hybridation (8) : soient B_i et D_i deux

colonnes correspondantes de B et de D, les conditions imposées à D s'écrivent

$$\delta\left\{\sum_i\left[(B_i^+D_i + D_i^+B_i) - \sum_j m_{ij}D_i^+D_j\right]\right\} = 0, \tag{1}$$

où les m_{ij} sont des coefficients de Lagrange introduits pour imposer l'unitarité de D. On en déduit l'équation

$$B = MD \qquad (M = \| m_{ij} \|), \tag{2}$$

qu'on peut résoudre en posant

$$D = VW^+, \tag{3}$$

V et W étant les matrices unitaires qui diagonalisent BB^+ et B^+B, respectivement, et telles que les éléments non nuls du produit V^+BW soient positifs.

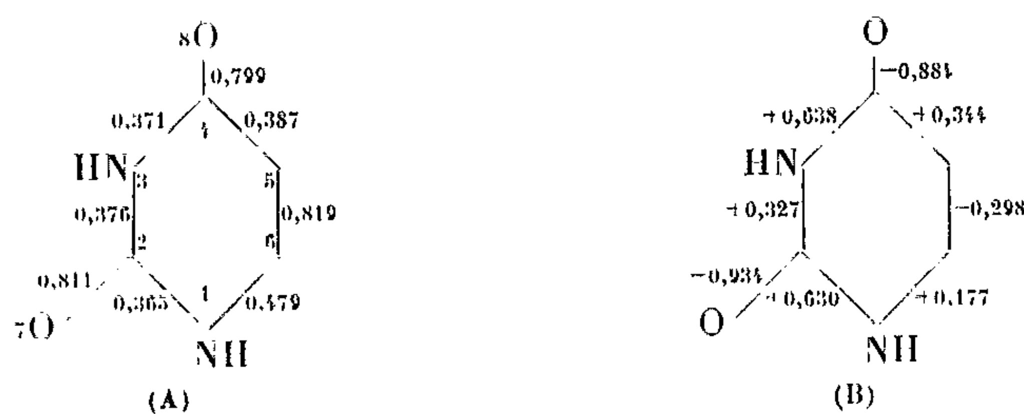


Fig. 1. — Indices de liaison (A) et charges nettes de liaison (B) de l'uracile en méthode de Hückel.

Illustrons le procédé sur l'exemple des électrons π de l'uracile dont le traitement en méthode de Hückel a déjà été utilisé pour l'étude de ses propriétés biochimiques (9). La figure 1 en présente les indices de liaison et les charges nettes de liaison. Ces dernières sont définies comme les éléments diagonaux de la matrice D^+QD, qui correspond à la représentation sur notre base d'orbitales de liaison de la matrice Q dont les éléments diagonaux sont les charges atomiques nettes de Hückel, et les éléments non diagonaux sont les indices de liaison correspondants. On remarquera que la description par les charges de liaison est en bon accord qualitatif avec celle que donnent les indices de liaison, mais elle est beaucoup plus différenciée.

Nous donnons dans le tableau I les matrices B et D correspondantes. On y voit que D, bien qu'étant une matrice d'orbitales de liaison essentiellement localisées sur les liaisons chimiques, présente des queues : c'est là une caractéristique qu'on retrouve déjà dans les orbitales atomiques orthogonalisées, et qui n'introduit pas de difficultés pour l'interprétation (3).

Le procédé proposé ici peut être employé aussi lorsqu'on veut analyser la description L.C.A.O. d'une molécule par rapport à un découpage autre que celui en liaisons (par exemple, le découpage du système π du biphényle

TABLEAU I.

Matrices D *et* B *de l'uracile.*

Les nombres donnés sous chaque colonne de D sont les éléments non nuls de la matrice B, et correspondent dans l'ordre aux éléments de D imprimés en italiques.

1......	*0,777*	*0,569*	—0,197	—0,068	0,153	—0,033	—0,027	—0,049
2......	*0,328*	—0,035	*0,707*	*0,427*	—0,415	0,159	0,046	—0,081
3......	0,025	—0,070	*0,551*	—0,067	*0,798*	—0,182	—0,062	0,104
4......	—0,197	0,241	0,004	0,046	*0,273*	*0,759*	*0,398*	—0,301
5......	0,270	—0,338	—0,112	—0,041	0,048	*0,504*	—0,098	*0,728*
6......	—0,388	*0,683*	0,182	0,049	—0,137	—0,078	0,057	*0,564*
7......	—0,047	—0,016	—0,328	*0,894*	0,265	—0,113	—0,028	0,067
8......	0,147	—0,172	—0,040	—0,028	—0,017	—0,299	*0,905*	0,188
	0,862	0,862	0,507	0,597	0,862	0,707	0,597	0,707
	0,507	0,507	0,862	0,802	0,507	0,707	0,802	0,707

en deux systèmes benzénoïdes). En fait, un découpage plus ou moins différent de celui correspondant aux liaisons chimiques sera nécessaire pour des molécules dont le nombre de liaisons n'est pas identique à celui d'atomes (chaînes ouvertes ou composés polycycliques). Une situation du même genre a lieu dans certaines molécules symétriques où l'effet des opérations de symétrie sur les liaisons n'est pas le même que sur les atomes (par exemple, dans la pyridine, où la rotation par rapport à l'axe de symétrie interchange seulement deux paires d'atomes, tandis qu'elle interchange trois paires de liaisons). Dans ces molécules, le procédé suggéré ici conduit à plusieurs descriptions équivalentes, mais non symétriques. Cette dégénérescence est analogue à celle des formules de Kékulé, et n'a donc rien de surprenant; il est possible toutefois de l'éliminer à condition d'introduire une délocalisation convenable dans la matrice B de départ, c'est-à-dire à condition de faire un découpage plus compliqué.

Nous nous proposons d'illustrer ces analyses plus complexes lorsque nous traiterons des exemples spécifiques d'intérêt biochimique.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) Ce travail a bénéficié, en plus de fonds nationaux français et italiens, de la subvention CA/3073/08 du Public Health Service des États-Unis (National Cancer Institute).

(2) R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1833.
(3) G. DEL RE, *Nuovo Cimento*, 17, 1960, p. 644.
(4) LÖWDIN, *Adv. Phys.* (*Phil. Mag.*, Suppl.), 5, 1956, p. 12.
(5) G. BERTHIER, M. BERTHOD et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 506.
(6) G. V. BEKOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.* (Partie chimique), 1951, p. 823.
(7) N. S. HAM et K. RUEDENBERG, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1199.
(8) G. DEL RE, *Theor. Chim. Acta*, 1, 1963, p. 188.
(9) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochem.*, Wiley Interscience, New York, 1963.

(*Istituto di Fisica Teorica,*
Gruppo Chimica Teorica del C. N. R., *Università di Napoli*
et *Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés physiques de l'anhydride perchlorique anhydre.* Note (*) de M. **André Pavia**, présentée par M. Paul Pascal.

La préparation sans aléa de l'anhydride perchlorique pur peut être réalisée par entraînement contrôlé à température ambiante (25°C) d'une vapeur d'acide perchlorique anhydre au travers d'une colonne d'anhydride phosphorique. Le produit qu'on recueille à — 78°C est parfaitement pur et très stable.

$$d_4^{25} = 1{,}8053 \pm 0{,}0007, \qquad f = -93{,}4^{\circ}\text{C} \pm 0{,}1^{\circ}\text{C},$$
$$\chi_{25^{\circ}} = 1{,}39.10^{-8} \pm 0{,}06.10^{-8}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}.$$

L'anhydride perchlorique a été peu étudié, probablement du fait des descriptions peu engageantes de sa préparation. Il est pourtant le plus stable des oxydes de chlore.

La plupart des préparations existantes sont des déshydratations d'acide perchlorique commercial (64 à 70 % en poids) ou absolu [1] dans des conditions diverses. Toutes font intervenir au moins une distillation finale sous vide afin d'éliminer les traces de chlore et de dioxyde de chlore. C'est encore le cas d'un procédé récent dû à Rosolovski [2] et dans lequel on fait passer sous vide des vapeurs d'acide concentré sur de l'anhydride phosphorique.

La méthode proposée ici, utilisée depuis deux ans sans accident, repose sur la relative volatilité de l'acide anhydre. Il est entraîné sous pression atmosphérique à température ambiante par un balayage d'air sec. Il est déshydraté à l'état de vapeur par passage du courant gazeux sur une colonne d'anhydride phosphorique, puis recueilli pur, liquide et incolore à — 78°C. On a pu produire en une seule opération 11,5 g d'anhydride en 7 h.

Description. — L'appareil utilisé est reproduit sur la figure.

L'acide perchlorique anhydre placé dans le ballon A de 100 ml est entraîné par un courant d'air séché par passage dans une colonne de gel de silice et dans un piège à acide sulfurique E de 250 ml. Le débit d'air de 400 ml/mn mesuré par un débitmètre à bille est assuré par une trompe à eau T, isolée du reste de l'appareil par un ballon de garde de 3 l et un deuxième piège à acide sulfurique H.

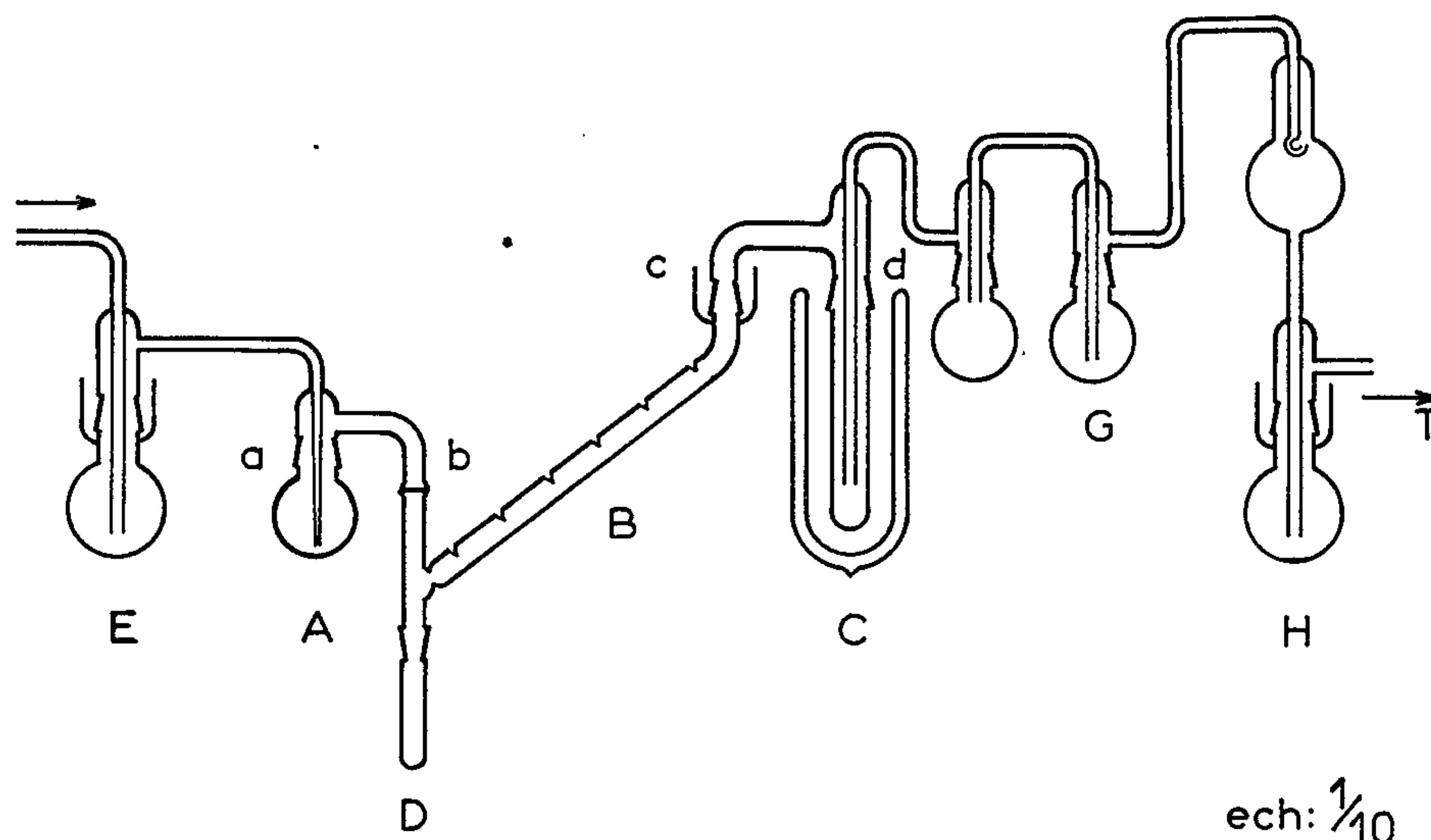
La déshydratation de l'acide perchlorique est réalisée dans le réacteur B, tube de verre de 320 mm de long et de diamètre intérieur 13 mm. Ce tube rempli d'anhydride phosphorique « Rhône-Poulenc » est incliné à 30° pour empêcher toute obturation et pour faciliter l'écoulement des acides phosphoriques obtenus qui sont recueillis dans le tube D.

Sur la paroi supérieure de B, six pointes de Vigreux larges, augmentent les contacts $HClO_4$ (vapeur)-P_2O_5 (solide), en obligeant le courant gazeux à traverser tout le volume d'anhydride phosphorique.

L'anhydride perchlorique est recueilli dans le tube C maintenu à — 78°C par de la glace carbonique sèche et finement pilée. Ainsi seul l'anhydride est condensé, à cette température, cependant que le chlore et le dioxyde sont entraînés par balayage.

L'ensemble de l'appareil est rigoureusement à l'abri de l'humidité. Il ne comporte que des rodages protégés, *a* et *d* qui sont « graissés », l'un à l'acide sulfurique, l'autre à l'acide phosphorique et sont munis d'un « prolongement » empêchant toute descente d'acide dans les récepteurs A et C; enfin *c* a une gaine protectrice noyée dans l'acide phosphorique.

Le rodage sphérique *b* permet de déplacer aisément B lors des nettoyages.



Mode opératoire. — Les deux parties de l'appareil, de part et d'autre du tube à anhydride phosphorique sont purgées au préalable de toute trace d'humidité à l'aide d'un courant d'air séché par passage dans une colonne de gel de silice pendant environ 1 h.

On charge ensuite le tube B d'anhydride phosphorique « Rhône-Poulenc », un petit bouchon de laine de verre en évite l'entraînement éventuel pendant l'expérience.

Le ballon A est alors mis en place avec 15 g environ d'acide perchlorique anhydre, préparé selon la méthode de G. Mascherpa ([3]).

Le vase de Dewar contenant de la glace carbonique sèche et pilée est ensuite placé autour de C et l'on fixe alors le débit d'air sec à 400 ml/mn.

L'anhydride perchlorique ainsi obtenu est totalement incolore. C'est un liquide huileux ne fumant pas à l'air.

Le garnissage du réacteur B est changé après entraînement de 25 g d'acide perchlorique anhydre environ.

Le nettoyage de ce tube demande certaines précautions : comme l'indique Rosolovski, l'anhydride phosphorique est d'abord lavé avec du tétra-

chlorure de carbone qui entraîne l'anhydride perchlorique retenu. Ensuite, l'anhydride phosphorique est dilué lentement par de l'acide phosphorique : tout échauffement du tube peut être ainsi évité. Un nettoyage à l'eau termine l'opération.

Étude du rendement. — Pour cette étude, on a adjoint au montage précédent un barboteur à soude G. Le rendement réel de l'opération est de 60 %. Il y a donc fixation d'environ 40 % d'acide sous des formes diverses par l'anhydride phosphorique.

RÉSULTATS. — Une préparation dure environ 1 h 30 mn pour 2 g. On a pu recueillir jusqu'à 11,5 g d'anhydride perchlorique en 7 h.

1° *Dosage.* — L'anhydride recueilli est dosé par acidimétrie, ses caractéristiques sont les suivantes pour des expériences tests :

Cl_2O_7 dosé (g)	2,1071	2,1079	2,1163	1,8745	1,6560
Cl_2O_7 (% poids)	100,301	99,94	99,90	100,12	100,05

Pour ces échantillons provenant de préparations différentes, le titre moyen est de $100{,}0_6$ % avec une variabilité relative de $\pm 0{,}1_6$ %.

2° *Propriétés physiques de l'anhydride perchlorique :*

— la densité a été déterminée dans un pycnomètre A. S. T. M. modifié [4] :

$$d_4^{25} = 1{,}8053 \pm 0{,}0007;$$

— la conductibilité a été mesurée avec une cellule de constante $C = 0{,}624$. La valeur très faible trouvée rapproche l'anhydride perchlorique des meilleurs diélectriques :

$$\chi_{25^\circ} = 1{,}39 \cdot 10^{-8} \pm 0{,}06 \cdot 10^{-8}\,\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1};$$

— l'anhydride perchlorique n'existe à l'état solide que sous une seule forme; il fond à :

$$f = 93{,}4 \pm 0{,}1^\circ\text{C}.$$

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) MICHAEL et CONN, *Amer. Chem. J.*, 23, 1900, p. 444; GOODEVE et POWNEY, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2078; MEYER et KESZLER, *Ber.*, 54, 1921, p. 566; ZINOV'EV et ROSOLOVSKI, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 2596; ROSOLOVSKI, ZINOV'EV et PROKHOROV, *Zhur. Neorg. Khim.*, 5, 1960, p. 2148.

(2) ZINOV'EV et ROSOLOVSKI, *Zhur. Neorg. Khim.*, 3, 1958, p. 2382.

(3) MASCHERPA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1800.

(4) MASCHERPA, *Thèse* (*Revue de Chimie minérale*, 2, 1965, p. 379).

(5) PAVIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1965, p. 2700.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le perchlorate double d'oxonium et de nitryle, premier sel double d'oxonium.* Note (*) de M. **Daniel Rousselet**, présentée par M. Paul Pascal.

Le composé à fusion non congruente de formule dualistique HNO_3, $2HClO_4$, a été étudiée par spectrométrie infrarouge. C'est, en réalité, le perchlorate double $(H_3O^+)(NO_2^+)(ClO_4^-)_2$.

Donc, l'ion oxonium peut non seulement donner des composés ioniques tels que les monohydrates des acides perchlorique, nitrique et sulfurique, mais aussi participer à des structures ioniques du type sels doubles.

Dans une Note précédente [1] il a été montré que le monohydrate de l'acide perchlorique réagissait à l'état solide sur le perchlorate de nitryle pour donner le composé HNO_3, $2HClO_4$ qu'on obtient aussi bien par action à froid d'une molécule d'acide nitrique sur deux molécules d'acide perchlorique.

Ce composé dont l'existence était niée depuis 1950 [2] avait été annoncé il y a longtemps par Hantzsch [3] qui l'avait considéré comme un « perchlorate d'hydronitracidium » $(H_3NO_3^{++})(ClO_4^-)_2$.

Son obtention facile à partir des composés ioniques $(H_3O^+)(ClO_4^-)$ et $(NO_2^+)(ClO_4^-)$ suggère cependant l'écriture plus actuelle $(H_3O^+)(NO_2^+)(ClO_4^-)_2$.

Ces deux structures sont également passionnantes. La première fait apparaître l'ion « hydronitracidium » dont l'existence est depuis longtemps discutée tout comme celle de l'ion « nitracidium » $H_2NO_3^+$, intermédiaire dans les cinétiques de nitration [4].

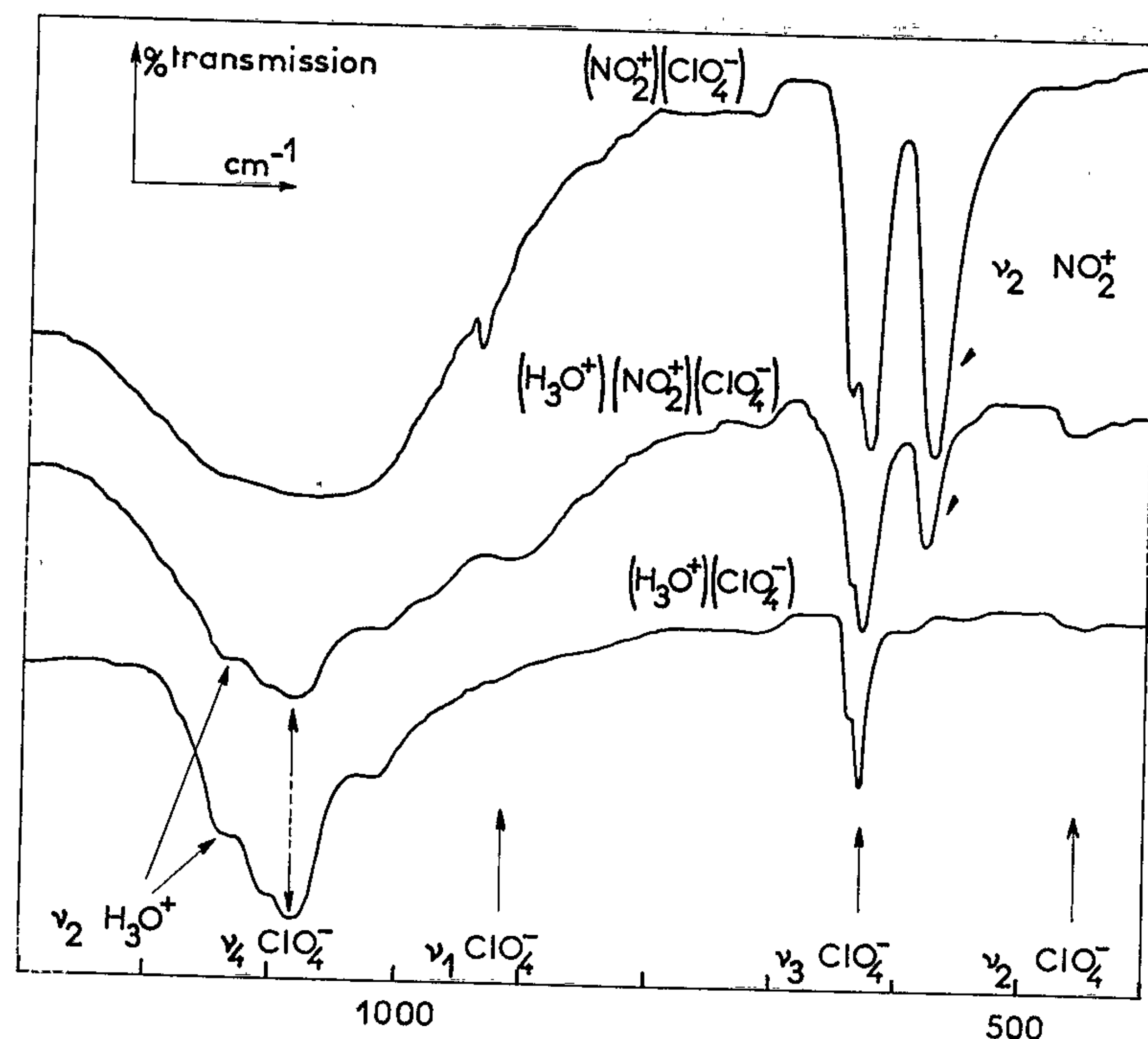
La seconde, fait apparaître H_3O^+ comme participant à la structure d'un sel double. Sa réalité montrerait que l'ion oxonium stabilisé dans des structures ioniques du type sel simple, peut aussi l'être dans des structures du type sel double.

La présente Note rend compte de déterminations et d'interprétations de spectres infrarouges.

Le spectre du perchlorate d'oxonium, du composé HNO_3, $2HClO_4$ et du perchlorate de nitryle, tous cristallisés à température ambiante, ont été établis entre 2,5 et 25 μ à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 337 (à réseau). La méthode utilisée est une modification de celle qu'ont utilisée Soulen et Schwartz [5] pour caractériser sans ambiguïté les fréquences fondamentales de vibration de l'ion NO_2^+. Ici, le composé aussi bien que les deux sels sont broyés sous boîte à gant, mis en suspension dans du nujol, entre deux fenêtres de bromure de potassium protégées par des feuilles minces de polyéthylène. On enregistre les spectres non « compensés » et les spectres « compensés au mieux » par une cellule KBr + nujol + polyéthylène et aussi le spectre nujol + polyéthylène « non compensé ».

La figure reproduit les spectres « compensés » obtenus entre 1300 et 450 cm^{-1} qui sont les moins perturbés et les mieux interprétables.

Le spectre du composé, dont l'individualité a été prouvée [1] est nettement intermédiaire de ceux de ses constituants ioniques.



Le tableau résume les résultats, leurs interprétations et comparaisons avec des données antérieures

	NO_2^+.		ClO_4^-.				H_2O^+.
	δ. ν_2. I. R.	ν_a. ν_3. I. R.	a_1. ν_1. R.	e. ν_2. R.	f_2. ν_3. I. R.	f_2. ν_4. I. R.	δ. ν_2. I. R.
$NO_2^+ClO_4^-$.....	573	2 362	938	–	625 (640)	1000-1200	–
Composé......	578	2 350	925	460	628 (638)	1080	1135
$H_3O^+ClO_4^-$....	–	–	–	455	630 (640)	1080	1130
ClO_4^- (6)......	–	–	935	–	628	1102	–
NO_2^+ (5)......	570	2 360	–	–	–	–	–
H_3O^+ (6).....	–	–	–	–	–	–	1134

Ainsi, le composé de structure inconnue contient les espèces NO_2^+, ClO_4^- et H_3O^+; de plus, on ne détecte entre 400 et 1300 cm^{-1} aucune des bandes caractéristiques de HNO_3, $HClO_4$ et H_2O. Il est donc normal de leur attribuer la formule



$$(H_3O^+)\,(NO_2^+)\,(ClO_4^-)_2$$

d'un perchlorate double d'oxonium et de nitryle.

Ceci est confirmé par un examen détaillé des bandes identifiées :

Pour NO_2^+ les bandes ν_2 et ν_3 actives en infrarouge, intenses dans le perchlorate de nitryle ont une intensité importante, mais nettement plus faible dans le composé.

Pour H_3O^+, la bande ν_2 active en infrarouge est moins nette dans le sel double que dans le perchlorate d'hydronium. Elle n'existe pas dans le perchlorate de nitryle.

Pour ClO_4^-, ν_3 et ν_4 sont actives en infrarouge et respectivement, doublement et triplement dégénérés dans l'ion ClO_4^- en solution (libre).

ν_3 est un doublet dans les trois spectres présentés. Le doublet du sel double ressemble surtout à celui du sel d'oxonium.

ν_4 se présente dans le perchlorate de nitryle comme un massif (maximum vers 1080 cm^{-1}). Dans le sel double et le perchlorate d'oxonium il semble y avoir un triplet (1035-1080-1110). En fait, ces levées de dégénérescence sont dues à la symétrie du cristal. Celles de ν_4 sont plus ambigües et demandent une étude plus approfondie.

Les bandes ν_1 et ν_2 sont très faibles : ν_1 n'existe pas dans le perchlorate d'oxonium, non plus que ν_2 dans le perchlorate de nitryle. En fait, elles sont interdites en infrarouge et c'est encore la symétrie du champ cristallin qui les fait apparaître (et non plus pour ν_1, une interaction vibration-rotation comme dans l'ion libre).

Pour conclure, on notera que l'identification du perchlorate double d'oxonium et de nitryle ne repose pas en particulier sur celle de ν_2 de H_3O^+. Au contraire, la stœchiométrie du composé, l'absence des raies de HNO_3, $HClO_4$ et H_2O et la présence des raies ClO_4^- et NO_2^+ sont des preuves suffisantes. Il y a en plus, pour ν_2 de H_3O^+, une vérification des résultats des auteurs qui l'ont étudiée.

De toute façon, l'existence de ce sel double confirme, si besoin en était encore, celle de l'ion oxonium et elle ouvre la voie à la série des sels doubles d'oxonium.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) J. Potier, A. Potier et D. Rousselet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4115.
(2) Goddard, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2559.
(3) Hantzsch, *Ber.*, 61, 1928, p. 1328.
(4) Halberstadt, Hughes et Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2441.
(5) Soulen et Schwartz, *J. Chem. Phys.*, 66, 1962, p. 2066.
(6) Giguère et Savoie, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 2698.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination de la répartition des cations dans le spinelle mixte* $MgGaMnO_4$ *par diffraction des rayons X et des neutrons.* Note (*) de MM. **Michel Grenot** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de travaux antérieurs, effectués par diffraction des rayons X sur des oxydes spinelles mixtes, nous avons souligné le caractère indéterminé des équations reliant les intensités des raies de diffraction à la distribution des cations. Nous avons montré [(1), (2)] qu'il était possible de lever cette indétermination à condition d'opérer avec deux longueurs d'onde, choisies de façon à faire intervenir au maximum la dispersion

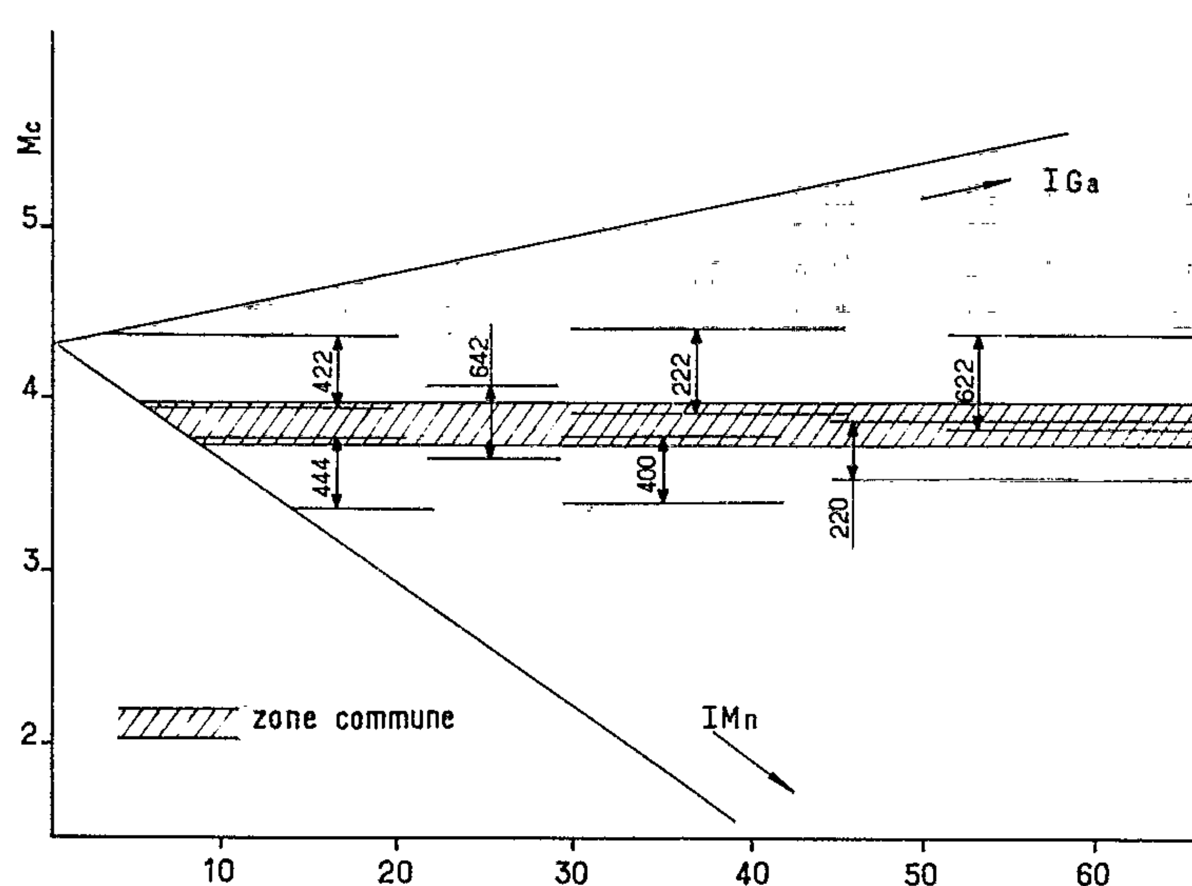


Fig. 1. — Zone de distributions probable définie sur le graphique d'une raie tétraédrique tracé en fonction de la contribution métallique Mc et de l'inversion totale.

anormale. Il est alors commode d'adopter une solution graphique, que nous avons proposée et développée dans le cas de séries du type $Me^{2+}_{1-x}Me'^{2+}_{x}Ga_2O_4$.

Nous avons récemment repris cette méthode graphique en lui apportant des modifications afin de l'appliquer à l'étude de la série $MgGa_{2-x}Mn_xO_4$ [(3), (4)]. Elle nous a permis d'aboutir à un bon accord général entre les facteurs de structure calculés et observés, mais elle ne permet cependant pas d'espérer une connaissance précise du paramètre de l'oxygène. De plus, il existe une incertitude sur les corrections théoriques de dispersion anormale, appliquées aux facteurs atomiques de diffusion.

Afin de préciser le paramètre de l'oxygène $u = 2\pi x$, et d'éprouver par une méthode différente le degré de précision de nos mesures de rayons X, nous avons repris, par diffraction de neutrons, l'étude du composé

$MgGaMnO_4$ terme milieu de la série $MgGa_{2-x}Mn_xO_4$. Les spectres de diffraction ont été effectués par le service de Physique du Solide et de Résonance magnétique du Centre d'Études nucléaires de Saclay. L'échantillon placé dans un cylindre de vanadium de 8 mm de diamètre a été soumis à un flux de neutrons de longueur d'onde 1,134 Å.

En premier lieu, nous avons vérifié qu'il y avait cohérence entre les résultats antérieurs de rayons X (inversion totale, $\beta = 68\ \%$; inversion partielle du gallium, $\beta_1 = 48\ \%$; inversion partielle du manganèse,

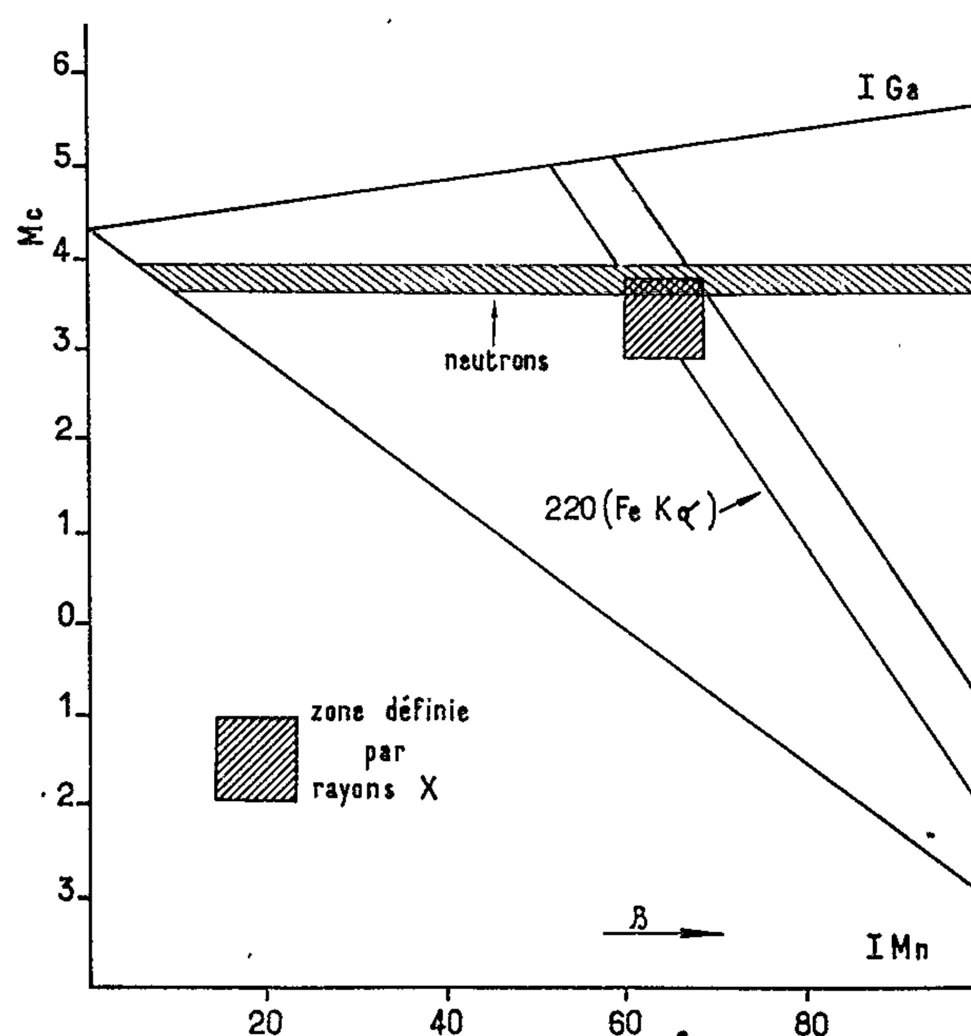


Fig. 2. — Comparaison graphique des résultats de rayons X et de neutrons.

$\beta_2 = 20\ \%$; $u = 94^{o}$) et les données de neutrons. Les calculs effectués à partir de ces résultats d'une part, et des intensités expérimentales observées aux neutrons d'autre part, conduisent à un facteur d'accord $R = \sum |F_c - F_0| / \sum |F|$ de 10 % entre les facteurs de structure calculés et observés. Nous avons ensuite cherché à minimiser ce rapport en faisant une étude graphique des résultats de neutrons. En effet, il est possible comme dans le cas des rayons X, de tracer pour chaque raie de diffraction de neutrons et à partir des sections efficaces des atomes, un diagramme sur lequel la donnée expérimentale définit une zone probable de distributions. Il faut noter d'ailleurs que la méthode de diffraction de neutrons seule ne permet pas de choisir parmi toutes les distributions possibles. On peut seulement en reportant sur le diagramme d'une raie, l'ensemble des données fournies par les raies les mieux mesurées, définir une zone de distributions très probable, vers laquelle tend l'ensemble des résultats.

(Exemple d'une raie de type tétraédrique, *fig.* 1). Pour la clarté de la figure, nous avons adopté une grande échelle, et les zones de distribution n'ont pas été tracées entièrement.

La comparaison avec les résultats de rayons X s'effectue ensuite en reportant sur ce graphique la zone des structures possibles de $MgGaMnO_4$ définie antérieurement à l'aide des radiations AuL_{α_1} et FeK_α (*fig.* 2). Nous définissons de cette façon une faible surface commune qui fournit à la fois la distribution et l'imprécision finale due aux erreurs de mesures.

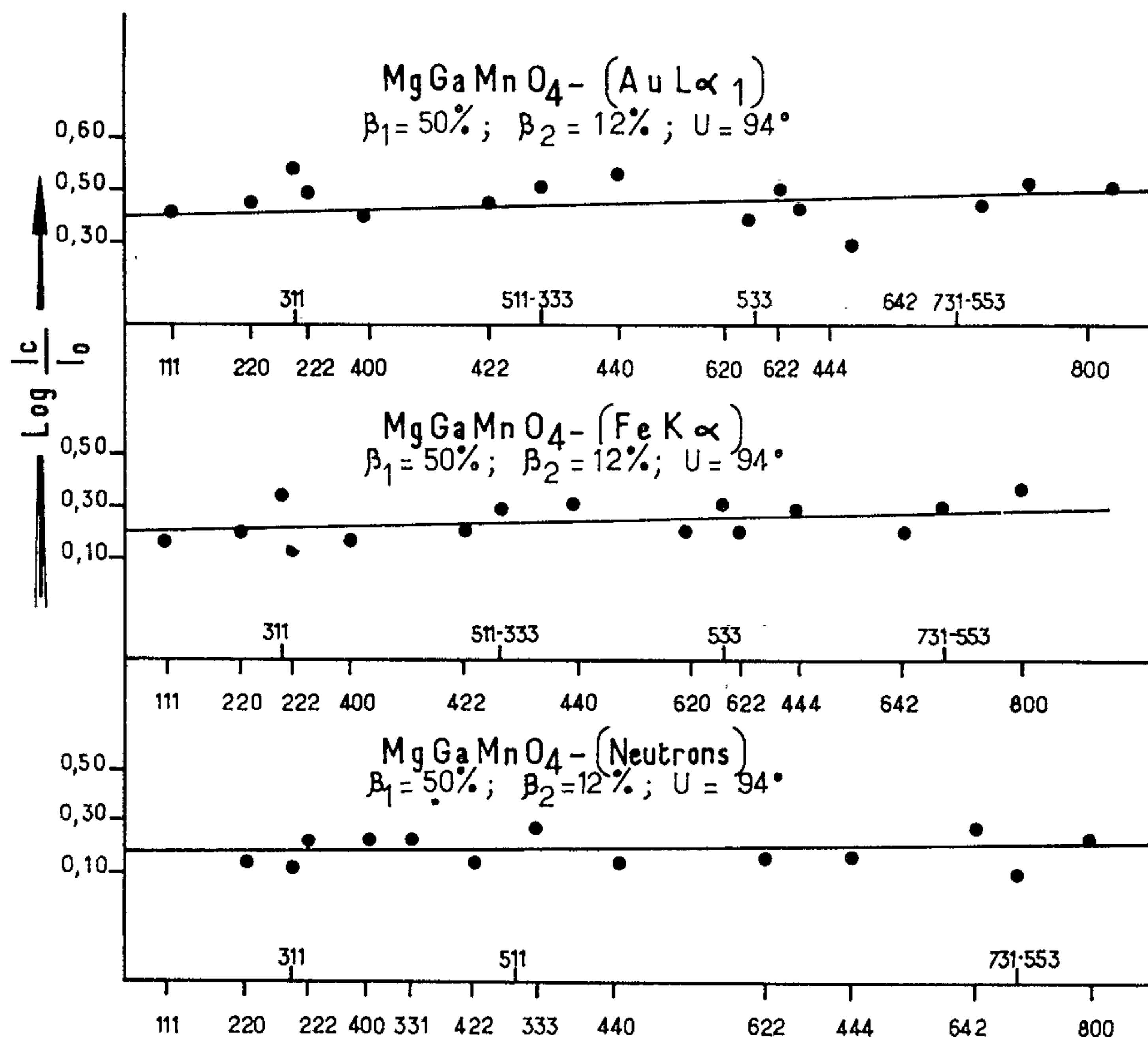


Fig. 3. — Courbes log I_c/I_0 pour AuL_{α_1}, FeK_α et neutrons. Les *hkl* des raies sont repérés en fonction de $\sin^2\theta$.

Cette figure souligne la cohérence des résultats de rayons X et de neutrons. Elle montre aussi que le problème peut être résolu par l'emploi conjugué d'une seule radiation (FeK_α dans le cas de la figure) et des neutrons.

Les derniers calculs effectués à partir de $\beta = 62\ \%$, $\beta_1 = 50\ \%$, et $\beta_2 = 12\ \%$, et $u = 94^\circ$ conduisent à des courbes $\log I_c/I_0$ (I_c et I_0, intensités calculées et observées) en fonction de $\sin^2\theta$, qui traduisent des facteurs d'accord $R = \sum |F_c - F_0| / \sum |F|_c$ respectivement égaux à 8 % et 7 % pour AuL_{α_1} et FeK_α, et à 6 % pour les neutrons (*fig.* 3). Ces résultats

conduisent à la distribution $Mg^{2+}_{0,4}Ga^{3+}_{0,5}Mn^{3+}_{0,1}[Mg^{2+}_{0,6}Ga^{3+}_{0,5}Mn^{3+}_{0,9}]O_4$. Cette formule ne préjuge rien d'un éventuel transfert électronique qui pourrait intervenir pour la fraction de manganèse tétraédrique suivant le schéma $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+}$. Cette distribution est la seule qui permette de justifier et les intensités observées sur les trois spectres, et la disparition de certaines raies du spectre de neutrons comme la raie (111) par exemple dont l'intensité est extrêmement sensible aux variations affectant la distribution des atomes métalliques ou la position de l'oxygène. Nos résultats vont à l'encontre de l'hypothèse antérieurement admise selon laquelle tout le gallium se trouverait en position tétraédrique [(5), (6)] et la formule correspondante $Ga^{3+}[Mg^{2+}Mn^{3+}]O_4$ est incompatible avec nos mesures de diffraction.

Cette étude a donc permis de confirmer à nouveau que l'emploi de deux longueurs d'onde permet de définir avec une bonne approximation la distribution des cations dans un oxyde mixte de ce type. Elle montre qu'il est possible d'améliorer sensiblement les résultats par l'utilisation de la diffraction des neutrons et qu'on peut alors se limiter à une seule radiation X.

En utilisant cette méthode on atteint la distribution de façon directe. On évite ainsi les hypothèses préliminaires généralement nécessaires dans l'étude des propriétés physiques dépendant de la distribution, propriétés optiques et magnétiques en particulier.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) M. Huber, *J. Chim. Phys.*, 57, n° 3202, 1960, p. 227.
(2) N. Baffier et M. Huber, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2872.
(3) M. Grenot et M. Huber, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3074.
(4) M. Grenot et M. Huber, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3372.
(5) P. F. Bongers, *Thèse*, Univ. of Leiden, 4 juillet 1957.
(6) Goodenough, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 55.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, É.N.S.C.P.,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et la stabilité des phases intermédiaires du système chaux-oxyde de hafnium.* Note (*) de M. **Claude Delamarre** et Mme **Monique Perez y Jorba**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les seules phases intermédiaires signalées dans le système chaux-oxyde de hafnium sont la solution solide cubique de chaux dans l'oxyde de hafnium et le composé équimoléculaire $CaHfO_3$ ([1]).

Nos expériences nous ont permis de mettre en évidence, dans le système considéré, l'existence d'un composé nouveau dont nous avons déterminé la structure. Les limites de la solution solide cubique et la structure de $CaHfO_3$ ont été précisées.

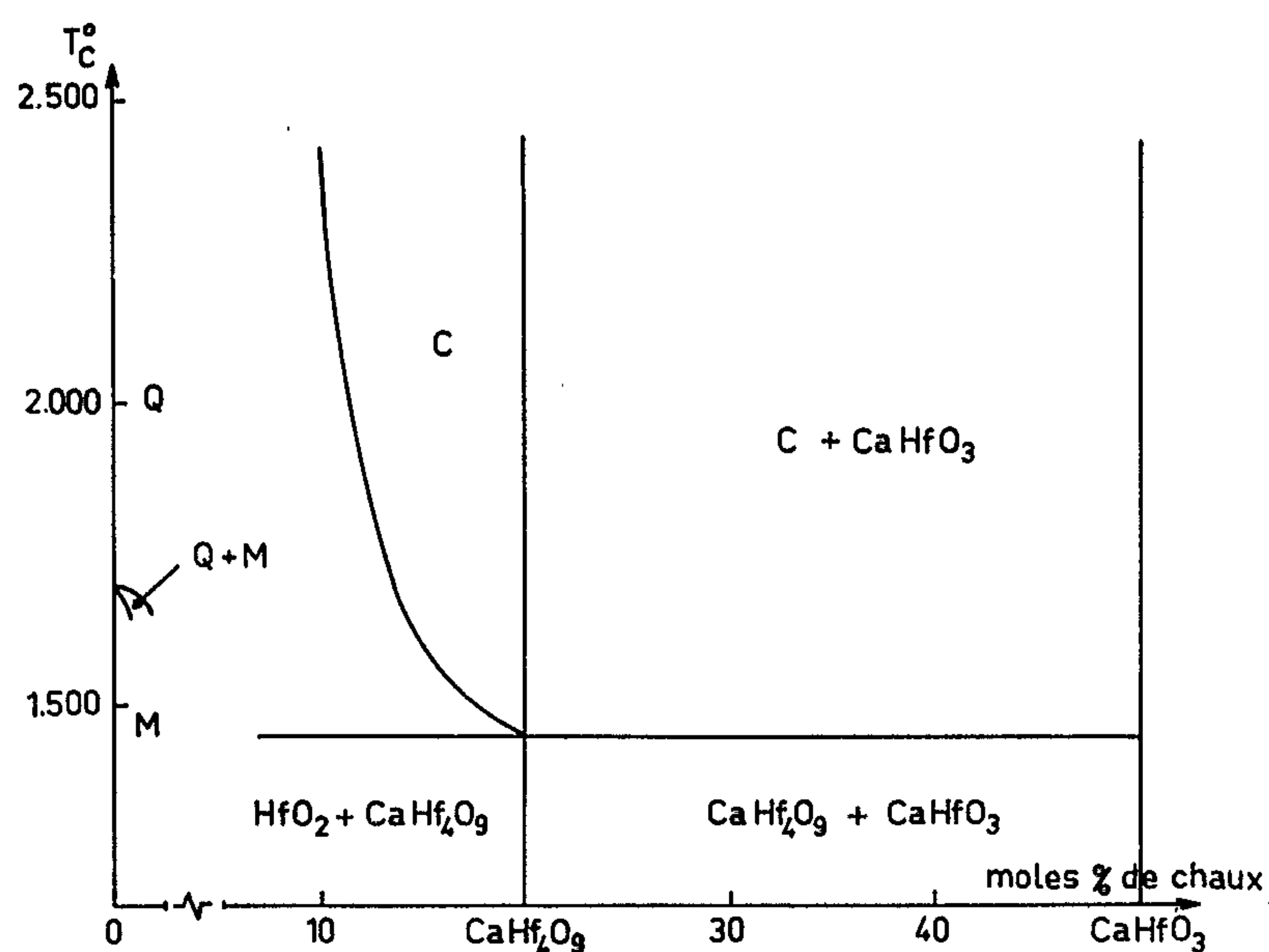


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre du système chaux-oxyde de hafnium dans le domaine HfO_2-$CaHfO_3$.
M, HfO_2 monoclinique; Q, HfO_2 quadratique; C, solution solide cubique.

Nous avons préparé nos échantillons par réaction à l'état solide entre l'oxyde de hafnium et le carbonate de calcium. Comme la zircone, l'oxyde de hafnium est monoclinique à basse température, et quadratique à haute température; les structures des deux formes dérivent de la structure fluorine par déformation. L'existence de la phase cubique non déformée a été signalée pour des températures supérieures à 2 700°C ([2]).

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° L'addition de chaux à l'oxyde de hafnium stabilise la forme cubique de type fluorine. Le domaine de la solution solide s'étend de 10 à 20 moles % de chaux aux environs de 2 500°C. Son étendue diminue rapidement

lorsque la température décroît (*fig.* 1). Le paramètre de la maille cubique varie de 5,106 (10 % moles CaO) à 5,118 Å (20 moles % CaO).

2° Pour la composition équimoléculaire apparaît le composé $CaHfO_3$, stœchiométrique, stable à toute température. Le diagramme de poudre de $CaHfO_3$ (*fig.* 2) présente de grandes analogies avec celui de $CaZrO_3$. La structure est orthorhombique de type pérovskite déformée. Les paramètres sont :

$$a = 5,568 \text{ Å}, \qquad b = 5,732 \text{ Å}, \qquad c = 7,984 \text{ Å}.$$

3° Pour une teneur de 20 moles % CaO nous avons mis en évidence un composé $CaHf_4O_9$ rigoureusement stœchiométrique, stable au-dessous de 1450°C. Le diagramme de Debye et Scherrer de $CaHf_4O_9$ (*fig.* 3),

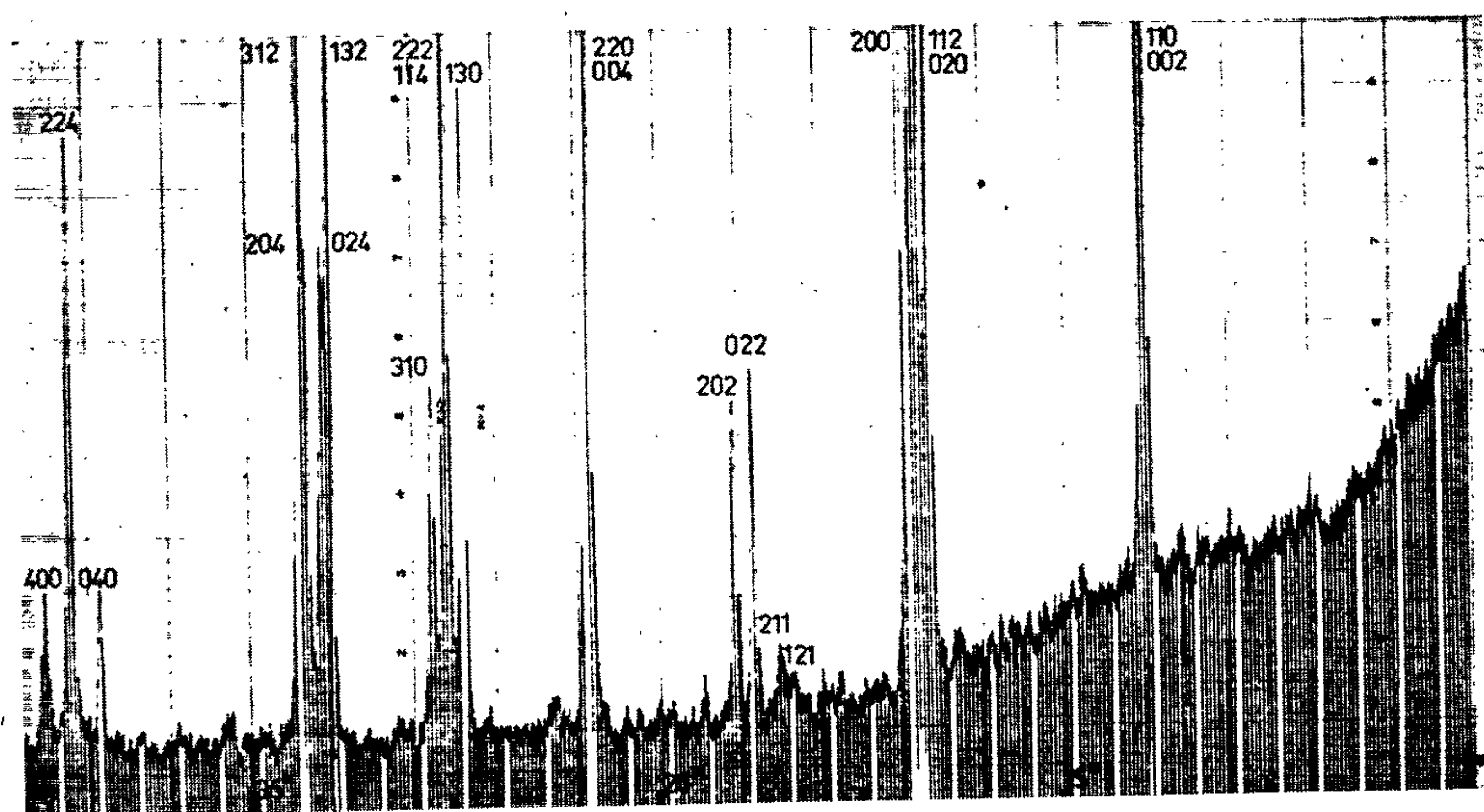


Fig. 2. — Diagramme de Debye et Scherrer (rayonnement monochromatique $K_\alpha Co$) du composé $CaHfO_3$.

présente un grand nombre de raies. Les raies les plus intenses correspondent aux interférences d'un réseau de type fluorine déformé. Il nous a été possible d'interpréter ce diagramme en admettant l'existence d'une maille monoclinique dérivée d'une maille de type fluorine. L'axe *b* de la maille monoclinique est parallèle à la diagonale du cube de la maille fluorine, les axes *a* et *c* sont dans le plan (111) de la structure fluorine.

Maille CaF_2	111		200	220		311		
Maille monoclinique	2 raies		1 raie	2 raies		3 raies		
	214	030	$22\bar{1}$	602	244	$41\bar{2}$	632	254
	413	–	423	005	443	816	637	453
	$21\bar{1}$	–	224	607	$24\bar{1}$	418	035	$25\bar{1}$

Le volume de la maille monoclinique correspond à 7,5 fois celui de la maille de type fluorine dont elle dérive. Elle contient 30 cations, 60 anions ou lacunes et correspond à une formule du type 6 Ca^{2+}, 24 Hf^{4+}, 54 O^{2-}, 6 $\square$. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 12,65 \text{ Å}, \quad b = 8,79 \text{ Å}, \quad c = 13,16 \text{ Å}, \quad \beta = 43°54', \quad V = 1015,5 \text{ Å}^3.$$

Bien qu'il existe de grandes analogies de structure et de propriétés entre les oxydes de zirconium et de hafnium, les systèmes qu'ils forment avec la chaux présentent donc des différences notables.

La nature de la solution solide cubique de type fluorine à basse température, dans le système zircone-chaux, est très controversée. Certains

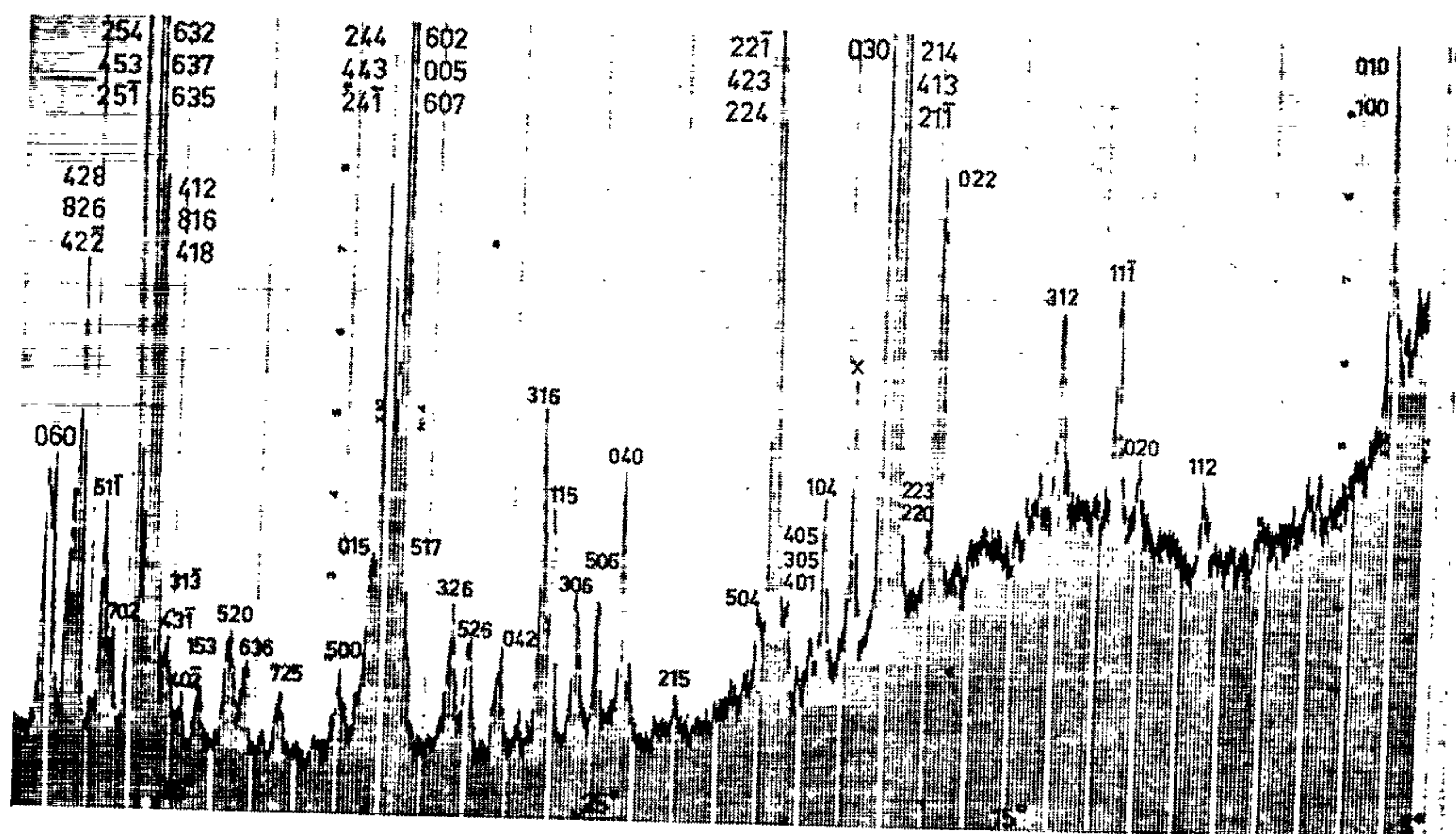


Fig. 3. — Diagramme de Debye et Scherrer du composé $CaHf_4O_9$ (×, trace de HfO_2 monoclinique).

auteurs admettent l'existence d'un composé $CaZr_4O_9$ [(3), (4)], d'autres observent une décomposition eutectoïde de la solution solide cubique (5).

L'existence du composé $CaHf_4O_9$ semble un argument en faveur de la présence du composé correspondant dans le système ZrO_2-CaO. Nous avons cependant pu constater que la substitution partielle de l'ion Hf^{4+} par l'ion Zr^{4+} dans le composé $CaHf_4O_9$ entraînait un abaissement de la température de destruction de ce composé.

Finalement rien ne permet d'affirmer l'existence d'un composé $CaZr_4O_9$ dans le diagramme d'équilibre *stable* ZrO_2-CaO. Il est vraisemblable que des phénomènes d'ordre partiel se produisent à basse température pour la composition considérée.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) C. E. CURTIS, L. M. DONEY et J. R. JOHNSON, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 37, 1954, p. 458.

(2) A. G. BOGANOV, V. S. RUDENKO et L. P. MAKAROV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 160, n° 5, 1965, p. 1065-1068.

(3) T. Y. TIEN et SUBBARAO, *J. Chem. Phys.*, 39, n° 4, 1963, p. 1041.

(4) R. E. CARTER et W. L. ROTH, *General Electric Technical information*, series n° 63-RL-3479 M, novembre 1963.

(5) DINESS et R. ROY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1149.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cryométrique d'une réaction chimique en milieu salin igné et étude d'une solution d'alumine en milieu salin complexe.* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cryométrique de solutions d'alumine en milieu igné est rendue délicate, soit par la fréquente insolubilité de cet oxyde dans les solvants les plus divers, soit, lorsqu'il est soluble, par la formation de solutions solides avec le solvant considéré, soit encore par le cas très particulier de l'existence d'ions communs.

Il était donc intéressant, d'un point de vue théorique et d'un point de vue pratique, de préparer un solvant de l'alumine ne possédant pas ces propriétés gênantes.

Le choix d'un solvant d'un oxyde, ici l'alumine, doit se porter *a priori* vers un sel contenant des ions avides d'ions oxygène.

Nous aurons ainsi une substance « acide » (captrice d'ions oxygène) en présence d'une substance « alcaline » (donatrice d'ions oxygène), susceptibles de donner par leur union des substances salines solubles, parce que très ioniques.

Mais les sels complexes, initiant des ions « acides » (fluosilicates, fluotitanates) sont thermiquement instables à l'état pur.

Nous avons alors pensé qu'il était possible de dissoudre de l'alumine dans des solutions diluées et titrées des substances solvantes précédemment définies, dans un solvant tel qu'un halogénure alcalin. La haute dilution déterminant alors la stabilité thermique des solutions.

Nous ne pouvions obtenir dans ces conditions une connaissance structurale de l'alumine, mais nous avons pensé que nous pouvions ainsi mettre en évidence un cas où la cryométrie d'un soluté complexe révèle la réalisation d'une réaction chimique, celle-ci se détectant par le désaccord entre le nombre expérimental de particules étrangères au solvant, et le nombre théorique calculé en admettant une simple additivité. Une combinaison chimique pouvant aussi se révéler éventuellement par la disparition d'un caractère physique cryométriquement décelable des constituants (ici la formation de solution solide).

Nous devions observer *a priori* dans une étude d'un mélange d'un fluotitanate (ou d'un fluosilicate) avec l'alumine :

a. la capture d'un ion oxygène pour donner TiO_2 (ou SiO_2) non clivé dans ces conditions;

b. l'exaltation de la solubilité de l'oxyde basique dans cette solution « acide diluée ».

Un tel travail de détection d'une réaction chimique par énumération et solubilisation) demande comme étude préalable l'étude des constituants

initiaux et finaux, tant du point de vue de leur solubilité propre que du point de vue de la formation éventuelle de solutions solides.

Nous avons tout d'abord étudié de ces points de vue un donneur d'ion oxygène (OBa), en présence d'un fluotitanate en solution diluée dans FK.

Nous avons observé les faits suivants :

a. il ne se forme aucune solution solide, ni avec la fluorure et l'oxyde de baryum, ni avec TiO_2;

b. il y a une capture de l'ion oxygène par Ti^{++++}. En effet, on observe non pas les 5 particules étrangères du solvant correspondant du mélange (suivant le schéma) :



$$\underset{2\,\text{par.}}{2\,BA^{++}} + \underset{2\,\text{par.}}{2O^{=}} + \underset{1\,\text{par,}}{F_6TiK_2} = 5\ \text{particules},$$

mais 3 particules suggérant la réaction



$$2\,BA^{++} + 2O^{=} + 2\,FK + 4\,F^{-} + Ti^{++++} \rightarrow 2\,Ba^{++} + 4\,F^{-} + 2\,FK + TiO_2\ (3\ \text{particules}).$$

Dans le mélange complexe que nous nous proposons d'étudier, les constituants *a priori* prévisibles sont dans FK :

a. les produits initiaux : $2\ Al_2O_3$ et $3\ F_6TiK_2$;

b. les produits finaux éventuels : $6\ FK + 3\ TiO_2 + 4\ F_3Al$ soit 7 particules théoriques étrangères au solvant.

Les résultats préliminaires sont les suivants :

a. F_6TiK_2, TiO_2, F_3Al sont solubles dans FK et ne donnent pas de solution solide;

b. Al_2O_3 est légèrement soluble dans FK, mais donne une solution solide (on constate un relèvement du point de fusion $(I/K)[(AT)/m] = -3{,}3$.

Ceci étant acquis, l'analyse cryométrique d'un mélange des constituants 3 molécules de F_6TiK_2 et 2 molécules de Al_2O_3 donne 7 particules à la limite, la courbe baissant lentement pour des concentrations croissantes.

Nous pouvons donc conclure que nous observons :

a. une combinaison entre l'alumine et le fluotitanate (car un simple mélange eût donné un nombre de particules négatif);

b. le schéma



$$2\,Al_2O_3 + 3\,F_6TiK_2 \rightarrow 4\,F_3Al + 3\,TiO_2 + 6\,FK$$

donnant 7 particules étrangères au solvant semble donc vérifié par l'expérience. Il y a solubilisation et salification de l'alumine.

Ainsi une réaction chimique se réalisant au sein d'un sel fondu peut être cryométriquement décelée :

a. par la différence d'allure entre la courbe cryométrique expérimentale donnée par le mélange soluté complexe, et la courbe théorique calculée comme somme arithmétique des courbes élémentaires de chaque soluté. (Nous noterons cependant un cas particulier. Le transfert d'une particule tronçon d'un ensemble complexe vers un système capteur, n'est pas détecté lorsque les courbes élémentaires des composants sont des horizontales.

Il est alors nécessaire de choisir un solvant approprié où l'horizontalité ne se rencontre pas pour au moins un composant);

b. par la cessation d'une propriété cryométriquement décelable d'un constituant. C'est le cas envisagé dans ce travail.

Nous observons la cessation de la formation de solution solide de l'alumine.

Nous étendrons ces études aux oxydes et sulfures les plus divers.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(*Laboratoire de Physique générale de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de thiomolybdites, thiotungstites et thiochromites alcalins.* Note (*) de MM. **Marcel Sergent** et **Jacques Prigent**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action des vapeurs de sulfure de carbone, puis de l'hydrogène, sur les molybdates, tungstates et chromates alcalins anhydres, conduit aux thiomolybdites, thiotungstites et thiochromites correspondants.

Nos connaissances actuelles sur les sulfures doubles d'éléments alcalins et d'éléments du groupe VI, sont les suivantes :

— d'une part, les thiométallates $M_2M'S_4$ ($M = K$, Rb et Cs; $M' =$ Mo et W), composés isostructuraux [(1), (2)], préparés par voie humide, par Berzélius (3) et Kruss (4) et récemment étudiés par Bernard et Tridot (5);

— d'autre part, les thiochromites $MCrS_2$ ($M =$ Na, K et Rb), préparés par Schneider (6) et Milbauer (7), puis par Rüdorff et coll. [(8), (9), (10)] qui en ont étudié les propriétés et la structure.

Les thiomolybdites et les thiotungstites n'étaient pas connus, mais des travaux récents (11) permettaient d'envisager leur existence.

Une étude thermogravimétrique de la sulfuration des monomolybdates et monotungstates anhydres par les vapeurs de CS_2, de préférence à H_2S, nous a permis la préparation entre 300 et 320°C des thiométallates $M_2M'S_4$, déjà cités plus haut. Les thiotungstates sont stables jusqu'à fusion; les thiomolybdates de potassium, rubidium et césium subissent une décomposition partielle avec départ de soufre respectivement à 320, 380 et 420°C. La sulfuration des thiomolybdates par CS_2 est totale au-dessus de 420°C; elle conduit à des produits, peut-être des polysulfures, de formules brutes : (M_2MoS_6) et, au-delà de 500°C, (M_2MoS_5). Ces solides, mal cristallisés, présentent le spectre X de MoS_2 qui possède une structure lacunaire en couches.

La sulfuration par CS_2 des dimolybdates et des ditungstates anhydres préparés par voie sèche [(12), (13)] conduit, à 400°C, à des produits de formules : ($M_2M'_2S_8$) et, au-dessus de 500°C, ($M_2M'_2S_3$); ceux-ci présentent aussi les spectres X de MoS_2 ou de WS_2, du reste identiques.

La préparation des thiomolybdites et des thiotungstites pouvait s'envisager par la synthèse $M_2S + M'_2S_3$, utilisée pour la préparation des thiochromites; cependant, la préparation des sulfures alcalins purs est délicate et, si Mo_2S_3 a été isolé (14), son existence a été longtemps contestée (15); quant à W_2S_3, il est encore inconnu. Nous avons utilisé une méthode indirecte qui consiste à réduire soit les thiotungstates, soit les solides de formules brutes : (M_2MoS_6) ou ($M_2W_2S_8$).

Les réductions sont effectuées par l'hydrogène dans un tube d'alumine. Dans le cas des composés du molybdène, la température est maintenue pendant 24 h, à 550°C; les produits obtenus sont frittés et un broyage

suivi d'un recuit à 650°C, pendant quelques heures, favorise la cristallisation. Cette température ne doit pas dépasser 600°C pour la préparation du thiomolybdite de césium. Dans le cas des composés du tungstène, les réductions et les recuits se font à 750°C.

Après refroidissement sous hydrogène, on élimine les sulfures et polysulfures alcalins par lavage à l'eau distillée. Le composé est enfin séché sous vide.

Les dosages de tous nos produits sulfurés sont effectués par fusion alcaline oxydante en tube scellé, vers 400°C. Le soufre est dosé sous forme de sulfate de baryum, le molybdène par la 8-hydroxyquinoléine, le tungstène par la cinchonine et le chrome sous forme de Cr_2O_3. L'élément alcalin, après attaque du composé par HCl concentré, à l'ébullition, est dosé sous forme d'halogénure.

1° *Thiomolybdites.* — Nous avons isolé par cette méthode les thiomolybdites alcalins : $NaMoS_2$, noir brillant, dont le spectre X est original; $KMoS_2$, $RbMoS_2$ et $CsMoS_2$, noirs à reflets métalliques, dont les spectres X sont identiques, avec cependant une dilatation de la maille quand on passe du potassium au césium.

2° *Thiotungstites.* — Les thiotungstites de lithium et de césium n'ont pu être préparés. Les composés $NaWS_2$, KWS_2 et $RbWS_2$, noirs à reflets métalliques, ont des spectres X identiques à ceux des thiomolybdites correspondants. La préparation de $RbWS_2$ n'est possible qu'à partir de Rb_2WS_4 et le rendement maximum de la réduction, après broyage, n'est que de l'ordre de 30 %; un lavage à l'eau sépare le thiotungstate très soluble et donne le thiotungstite pur.

3° *Thiomolybdite de lithium.* — La sulfuration du monomolybdate de lithium va jusqu'au stade ($Li_2MoS_{3,5}$); la réduction de ce produit à 600°C, par l'hydrogène entraînant des vapeurs de soufre, conduit à $LiMoS_2$, pulvérulent noir, dont le spectre X est caractéristique.

4° *Thiochromites.* — Trois thiochromites alcalins étaient déjà connus. Nous les obtenons par notre méthode de sulfuration-réduction, qui nous a permis, en outre, d'isoler les thiochromites de lithium et de césium.

Le thiochromite $LiCrS_2$, gris bleuté, est préparé de la même manière que $LiMoS_2$ mais à 650°C; ce composé possède une structure cubique de paramètre $a = 6{,}04$ Å.

L'étude thermogravimétrique de la sulfuration du chromate de sodium met en évidence deux paliers situés à 550 et 800°C, qui correspondent aux produits de composition ($Na_2CrS_{3,5}$) et (Na_2CrS_3); ce dernier n'est autre qu'un mélange de $NaCrS_2$ et de sulfures de sodium, séparables par lavage à l'eau. La réduction du premier produit, à 600°C, conduit de même à $NaCrS_2$, composé pulvérulent rouge brique.

La sulfuration des chromates M_2CrO_4 (M = K, Rb, Cs) conduit à 520°C à des produits de composition ($M_2CrS_{4,5}$); la réduction par l'hydrogène,

qui se fait à 550°C, est suivie d'un recuit à 650°C. Les composés $KCrS_2$, $RbCrS_2$ et $CsCrS_2$ sont noirs, à reflets métalliques. Nos spectres X de caractérisation de ces thiochromites sont rigoureusement identiques à ceux de Rüdorff [(8), (9), (10)]. Le spectre X de $CsCrS_2$ est original.

Les spectres de diffraction X de nos composés originaux sont regroupés dans le tableau suivant :

(I)		(II)		(III)		(IV)	
d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
8,83	F+	9,06	F+	9,15	F+	8,83	m+
4,46	m	4,43	m	4,60	F	3,98	f
2,79	m	2,81	m	2,76	F	3,65	f
2,49	F	2,65	F	2,48	F+	3,45	f
2,29	m	2,51	m−	2,30	m	2,67	m+
2,13	m+	2,33	F	2,22	f+	1,830	F
1,951	f	2,09	F	2,16	m	1,727	F
1,634	f	1,981	tf	2,11	f+	1,668	f
1,409	f	1,884	tf	1,979	m	1,586	m+
1,368	f	1,781	tf	1,857	m	1,433	f
1,306	f	1,637	F	1,706	m	1,381	f
		1,610	f	1,620	m	1,342	f
		1,538	f	1,530	m		
		1,373	f	1,489	tf		
				1,400	m		
				1,365	m		

(I) $LiMoS_2$; (II) $NaM'S_2$ (M' = Mo, W); (III) $MMoS_2$(M = K, Rb, Cs), MWS_2(M = K, Rb); (IV) $CsCrS_2$

(*) Séance du 29 novembre 1965.

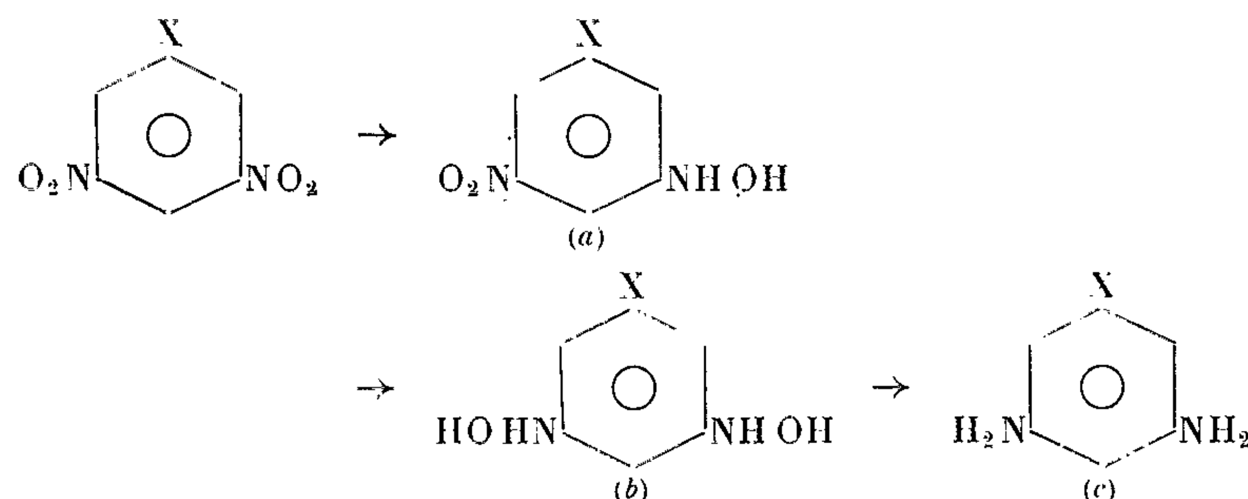
(1) SASVARI, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 719.
(2) MOONEY et HOFFMANN, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963.
(3) BERZÉLIUS, *Pogg. Ann.*, 7, 1826, p. 262.
(4) KRUSS, *Lieb. Ann.*, 225, 1884, p. 29.
(5) BERNARD et TRIDOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1961, p. 810.
(6) SCHNEIDER, *J. Prakt. Chem.*, 56, 1897, p. 401 et 57, 1898, p. 208.
(7) MILBAUER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 42, 1904, p. 442.
(8) RÜDORFF et STEGEMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 251, 1943, p. 376.
(9) RÜDORFF, RUSTON et SCHERHAUFER, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 196.
(10) SCHERHAUFER, *Osters Chemiker*, 61, 1960, p. 326.
(11) RÜDORFF et SICK, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 127.
(12) SERGENT et CAILLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1184.
(13) CAILLET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1986.
(14) MAC CABBE, *J. Metals*, 7, 1955, p. 61.
(15) MONTORO, *Att. Rendiconti Academi Lincei*, 9, 1929, p. 331.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction sélective, à potentiel contrôlé de quelques dinitro-3.5 benzènes substitués.* Note (*) de MM. **André Tallec** et **Gérard Leroyer**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)], l'un de nous a déjà signalé que la méthode d'électrolyse à potentiel contrôlé, en milieu acide et sur cathode de mercure, permettait de réduire sélectivement les deux groupements nitrés des dinitrobenzènes substitués non symétriques. Il en est encore de même lorsque ces deux groupements occupent des positions symétriques par rapport au substituant. C'est le cas, par exemple, des dinitro-3.5 benzènes.

La réduction — en milieu sulfurique dilué et à température ordinaire — des dinitro-3.5 benzènes substitués est schématisée de la façon suivante :



Les conditions opératoires d'obtention de chacun de ces composés de réduction sont très voisines :

— *Composé a* : électrolyte support : H_2SO_4 2 N-éthanol (1-3); température : 20°C; le potentiel de cathode E (E. C. S.) varie suivant la nature du substituant X et sera précisé pour chacun des composés étudiés.

— *Composé b* : H_2SO_4 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV. Bien que la coulométrie indique toujours un stade de réduction à 8 électrons, les dihydroxylaminobenzènes correspondants sont difficiles à mettre en évidence par suite de leur extrême oxydabilité; nous n'avons pu caractériser le composé *b* que dans le cas où X = COOH.

— *Composé c* : H_2SO_4 2 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 1 V.

1. Réduction de l'acide dinitro-3.5 benzoïque (X = COOH). — Les composés suivants sont obtenus :

a. L'acide nitro-3 hydroxylamino-5 benzoïque : E (E. C. S.) = — 25 mV. Cette hydroxylamine est condensée avec l'aldéhyde benzoïque et l'isobenzaldoxime obtenue ($C_{14}H_{10}N_2O_5$) fond à 256°C (avec décomposition), après recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

b. L'acide dihydroxylamino-3.5 benzoïque : ce composé est trop instable pour pouvoir être isolé; on le condense directement, dans la cellule d'électrolyse, avec l'aldéhyde benzoïque. La diisobenzaldoxime obtenue ($C_{21}H_{16}N_2O_4$) est recristallisée dans l'acétone : F 250°C (avec décomposition).

c. L'acide diamino-3.5 benzoïque : on l'obtient à l'état de sulfate ($C_7H_8N_2O_2$, H_2SO_4) que l'on recristallise dans l'eau. Il se décompose sans fondre vers 250°C.

2. Réduction du dinitro-3.5 toluène ($X = CH_3$). — On obtient :

a. Le nitro-3 hydroxylamino-5 toluène : E (E. C. S.) = — 80 mV. Ce composé ($C_7H_8N_2O_3$), après recristallisation dans l'eau, fond à 120°C.

c. Le diamino-3.5 toluène que l'on caractérise par son dérivé dibenzoylé ($C_{21}H_{18}N_2O_2$) : F 260°C, après recristallisation dans l'acide acétique.

3. Réduction du dinitro-3.5 anisol ($X = OCH_3$). — On obtient :

a. Le nitro-3 hydroxylamino-5 anisol : E (E. C. S.) = — 50 mV. Cette hydroxylamine ($C_7H_8N_2O_4$) fond à 103°C après recristallisation dans un mélange eau-éthanol.

Condensée avec l'aldéhyde benzoïque, elle donne une isobenzaldoxime ($C_{14}H_{12}N_2O_4$) : F 110°C, après recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

c. Le diamino-3.5 anisol, que l'on caractérise par son dérivé dibenzoylé ($C_{21}H_{18}N_2O_3$) : F 190°C, après recristallisation dans le benzène.

4. Réduction du dinitro-3.5 bromobenzène ($X = Br$). — On obtient :

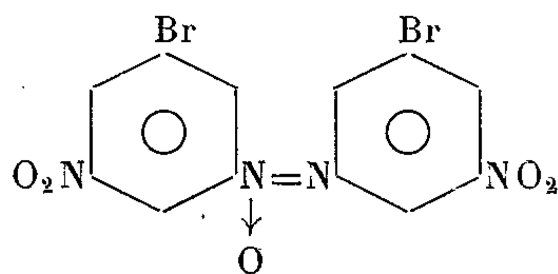
a. Le nitro-3 hydroxylamino-5 bromobenzène : E (E. C. S.) = — 25 mV. Cette hydroxylamine ($C_6H_5N_2O_3Br$) est recristallisée dans l'eau, F 135°C.

c. Le diamino-3.5 bromobenzène que l'on caractérise par son dérivé dibenzoylé ($C_{20}H_{15}N_2O_2Br$) : F 272°C, après recristallisation dans le méthanol.

Il est à remarquer que les nitrophénylhydroxylamines (*a*) ne subissent que très difficilement et très partiellement la transposition de Gattermann. Il est vraisemblable que celle-ci est rendue très difficile par l'encombrement stérique.

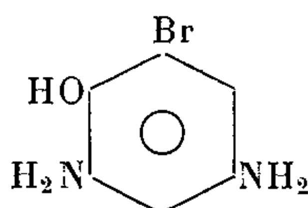
Nous avons étudié plus en détail le cas du dérivé bromé.

Le nitro-3 hydroxylamino-5 bromobenzène, chauffé en milieu sulfurique dilué, conduit au dinitro-3.3' dibromo-5.5' azoxybenzène ($C_{12}H_6N_4O_5Br_2$)



qui fond à 188°C après recristallisation dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Cependant, dans les conditions de réduction suivantes : H_2SO_4 5 N-éthanol (1-1); 80°C; E (E. C. S.) = — 500 mV, il est possible d'obtenir,



en petite quantité, le diamino-3.5 hydroxy-2 bromobenzène, que l'on caractérise par son dérivé tribenzoylé ($C_{27}H_{19}N_2O_4Br$) : F 220°C, après recristallisation dans le benzène.

(*) Séance du 29 novembre 1965.
(1) A. TALLEC, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3418.
(2) A. TALLEC, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2915.

(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur deux tétrachlorobutènes isomères et leur action sur les composés organomagnésiens.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Michel Ducarre**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le tétrachloro-1.1.1.4 butène-2 (I) s'isomérise à la lumière en tétrachloro-1.1.3.4 butène-1 (II); en outre, par action des composés organomagnésiens, les deux isomères donnent les mêmes composés par suite d'une isomérisation de (I) en (II).

Dans un Mémoire antérieur (1), l'un de nous a donné un procédé de préparation du tétrachloro-1.1.1.4 butène-2 (I) et a utilisé ce composé dans quelques réactions nucléophiles.

Reprenant cette étude et examinant plus spécialement les spectres de R. M. N. d'un produit fraîchement préparé et d'un produit stocké depuis un certain temps, nous avons constaté de profondes différences nous amenant à conclure que (I) s'isomérise peu à peu en *tétrachloro*-1.1.3.4 *butène*-1 (II).

En effet, le spectre R. M. N. du tétrachlorobutène (I) montre : *a.* un singlet relatif aux deux protons éthyléniques à $6{,}4.10^{-6}$; *b.* un multiplet correspondant à deux protons en α d'un atome de chlore à $4{,}1.10^{-6}$.

D'autre part, le spectre infrarouge de (I) met en évidence la structure *trans* de la double liaison.

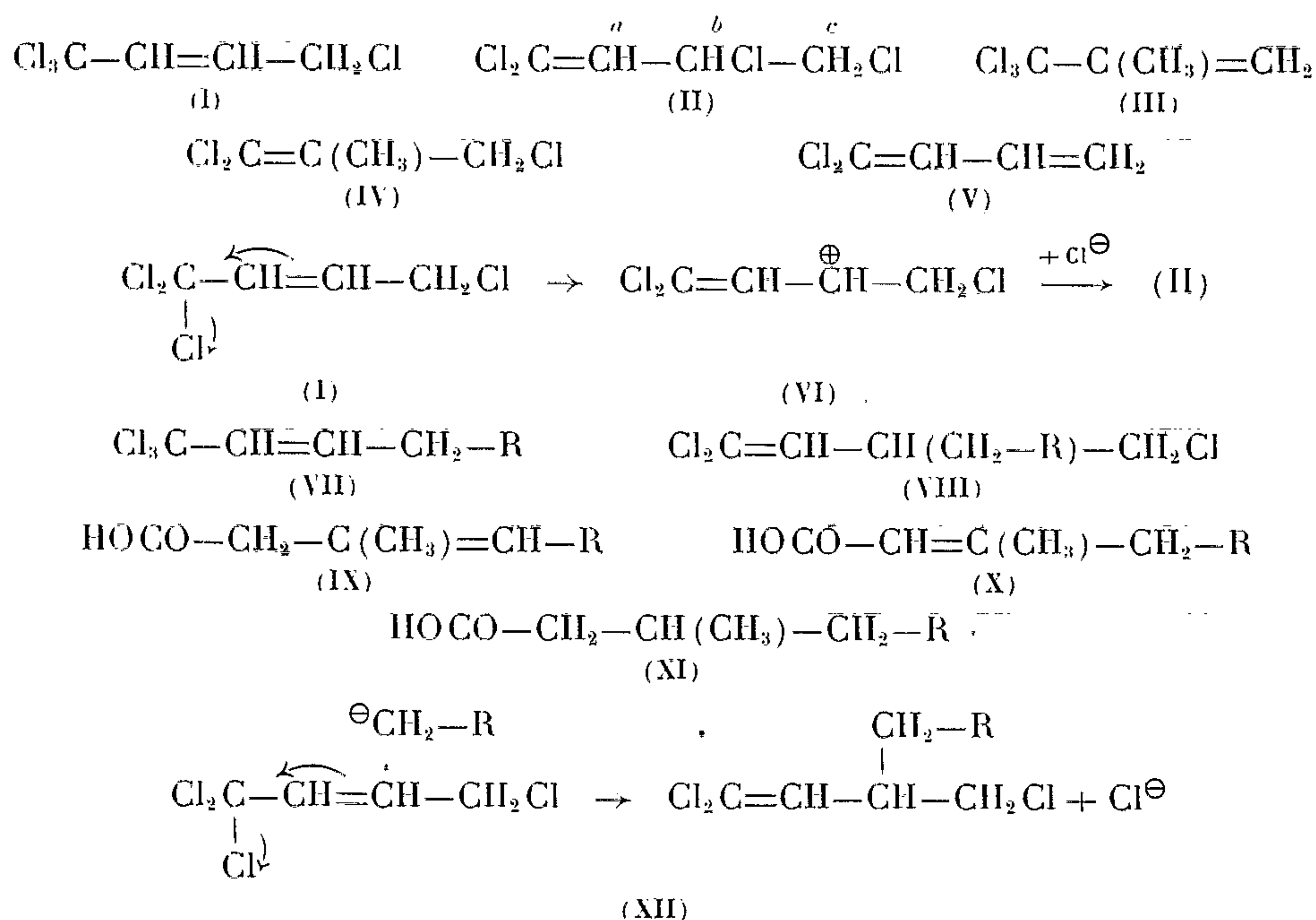
Par contre, le spectre de R. M. N. effectué sur un tétrachlorobutène conservé depuis plus d'un mois, à la lumière, montre l'existence de deux isomères dans le rapport de 40 % de (I) et de 60 % de (II), car outre les bandes déjà signalées pour (I), on trouve : *a.* un doublet relatif à un proton porté par un carbone éthylénique à 6.10^{-6}, correspondant au proton *a*; *b.* un multiplet entre 4,6 et 5.10^{-6} dû au proton *b*; *c.* un multiplet à $3{,}7.10^{-6}$ relatif aux protons *c* et explicable par le fait que ces deux protons cessent d'être équivalents car les deux atomes de chlore en 3 et 4 occupent une position « décalée » l'un par rapport à l'autre.

Enfin, le spectre de R. M. N. d'un produit préparé depuis plus de deux ans ne présente plus que les nouvelles bandes apparues dans le spectre du produit précédent, ce qui signifie que l'isomérisation est totale.

L'isomérisation de (I) en (II) peut être rapprochée de celle du trichloro-1.1.1 méthyl-2 propène-2 (III) en trichloro-1.1.3 méthyl-2 propène-1 (IV) sous l'action du pentachlorure de phosphore ou du chlorure de thionyle (2).

D'autre part, en traitant le tétrachlorobutène par le zinc en milieu alcoolique, on obtient avec un rendement de 30 % le dichloro-1.1 butadiène-1.3 (V) dont les constantes sont en accord avec celles de la littérature (3); de plus, le spectre infrarouge de ce composé montre bien la présence d'une liaison éthylénique terminale et le spectre de R. M. N. confirme la structure.

Il semble que l'isomérisation de (I) en (II) n'ait lieu que sous l'action de la lumière et non de la chaleur, car un échantillon de (I) chauffé en tube scellé à l'étuve à 64° pendant trois semaines et à l'obscurité, donne un spectre de R. M. N. inchangé.



L'isomérisation de (I) en (II) peut s'interpréter par le départ d'un anion chlorure et passage par un carbocation (VI).

En traitant le tétrachlorobutène (I) par un composé organomagnésien, on n'obtient pas, contrairement à ce que nous avions supposé [1], le dérivé trichlorométhylé éthylénique (VII), mais le composé (VIII); en effet, par hydrolyse alcaline de (VIII), il se forme un mélange d'acides éthyléniques isomères (IX) et (X).

Le mélange d'acides éthyléniques, chromatographié sur plaque de silice imprégnée de nitrate d'argent, fournit quatre taches; en outre, par chromatographie gazeuse préparative des esters méthyliques, on obtient quatre pics; on en conclut que (IX) et (X) existent probablement sous leurs formes *cis* et *trans*.

L'hydrogénation sur nickel Raney des sels de sodium du mélange d'acides éthyléniques conduit à un seul acide saturé (XII) qui a été synthétisé par le procédé aux esters maloniques; l'identité des constantes physiques, des spectres infrarouges et des points de fusion des sels de S-benzylisothiouronium est complète et a été vérifiée pour $R = CH_3$ et n-C_4H_9.

L'action des composés organomagnésiens sur (I) peut s'interpréter en admettant que (I) s'isomérise en (II) au contact de l'organométallique, ou bien, en supposant que l'attaque de l'anion $R{-}CH_2^{\ominus}$ a lieu sur le

carbone 3 par suite d'un déplacement électronique sur le carbone 2 et départ d'un anion chlorure selon (XII).

Trichloro-1.1.4 *éthyl*-3 *butène*-1, $C_6H_9Cl_3$ (VIII, $R = CH_3$) : liquide, $É_{15}$ 82°; n_D^{25} 1,4840; Rdt 70 %.

Trichloro-1.1.4 *amyl*-3 *butène*-1, $C_9H_{15}Cl_3$ (VIII, $R = n\text{-}C_4H_9$) : liquide, $É_{13}$ 117°; n_D^{25} 1,4788; Rdt 58 %.

Dichloro-1.1 *butadiène*-1.3, $C_4H_4Cl_2$ (V) : liquide, $É_{120}$ 51°; n_D^{25} 1,4970.

Méthyl-3 *pentanoïque*, $C_6H_{12}O_2$ (XI, $R = CH_3$) : *a.* par hydrogénation des acides éthyléniques, $É_{15}$ 95-97°, n_D^{25} 1,4151, sel de S-benzylisothiouronium F 159°; *b.* par synthèse, $É_{15}$ 95°, n_D^{25} 1,4145, sel de S-benzylisothiouronium F 159°.

Méthyl-3 *octanoïque*, $C_9H_{18}O_2$ (XI, $R = n\text{-}C_4H_9$) : *a.* par hydrogénation des acides éthyléniques, $É_{14}$ 130-131°, n_D^{25} 1,4295, sel de S-benzylisothiouronium F 134°; *b.* par synthèse, $É_{14}$ 130°, n_D^{25} 1,4286, sel de S-benzylisothiouronium F 134°.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) J. Colonge et G. Lartigau, *Ann. Chem.*, 684, 1965, p. 10.
(2) R. Jacob, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1940, p. 581.
(3) C. Ladd et P. Harwey, *Chem. Abst.*, 52, 1958, p. 2885.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du 11-novembre-1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isomérisation des vitamines K. Incorporation de tritium dans la phylloquinone et la ménaquinone-1*. Note (*) de MM. **Paul Cohen**, **Pierre Mamont**, **Robert Azerad** et **Michel Vilkas**, présentée par M. Jean Roche.

L'isomérisation de la phylloquinone (I *b*) et de la ménaquinone-1 (I *a*) en présence d'eau tritiée conduit à l'incorporation de tritium sur le carbone 3β de la quinone initiale. Le dimère formé est fortement radioactif.

Dans de récents mémoires [(1), (2), (3)], nous avons apporté la preuve expérimentale de l'isomérisation acide des ménaquinones [(1), (4)] en

a : R = —CH_3
b : R = —$C_{16}H_{33}$

Zn-Ac_2O-AcoNa

$FeCl_3$

I II III IV V

Schéma I.

méthylène-quinones intermédiaires (II). Ce processus peut être considéré comme le résultat d'une prototropie : addition de H^+ au carbone insaturé 3β, conduisant à une cyclisation de la chaîne latérale et à l'élimination d'un

proton à partir du méthyle en 2. Afin de montrer la réversibilité éventuelle d'un tel mécanisme, nous avons entrepris l'étude de la réaction d'isomérisation des quinones (I *a*) et (I *b*) en présence d'ions $^3H^+$ introduits dans le milieu sous forme d'eau tritiée de forte radioactivité spécifique (1 à 5 Ci/ml).

La réaction d'isomérisation a été effectuée dans des conditions analogues à celles précédemment décrites [(1), (2)], mais en l'arrêtant avant consommation totale de la quinone [(I *a*) : 0,5.10^{-3} moles; $HClO_4$, 0,1 M dans CH_3CO_2H : 10 ml; ^3H_2O : 50 à 100 µl; CH_2Cl_2 : q. s. p. 250 ml (t = 30°)]. Au bout de temps variables, préalablement déterminés selon les conditions utilisées (10 mn environ), nous avons pu récupérer 40 % environ de la quinone initiale, en même temps que 8 à 10 % de dimère (III) de la méthylène quinone (II *a*). La purification de ces produits est effectuée, après une première séparation chromatographique sur Florisil, par des chromatographies répétées sur couche mince de gel de silice G.

La naphtoquinone récupérée est soumise à une acétylation réductrice par le zinc et l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, et l'on obtient les diacétates des naphtohydroquinones (IV) sous forme de cristaux incolores (IV *a*, F 106°) ou d'une huile incolore (IV *b*); $\lambda_{max}^{cyclohex.}$ = 233, 278, 287 mµ).

Le dimère (III), isolé par les mêmes méthodes puis oxydé par $FeCl_3$ en solution alcoolique (2), fournit la di-γ-hydroxyquinone correspondante (V) (F 230° déc.; $\lambda_{max}^{cyclohex.}$ = 245, 274 et 332 mµ) (*cf.* schéma 1).

Les radioactivités spécifiques de ces substances ont été déterminées, après cristallisations ou chromatographies répétées sur couches minces, au moyen d'un compteur à scintillation Packard Tri-Carb 3314. Elles varient, suivant la durée de la réaction et la radioactivité initiale introduite sous forme de ^3H_2O, entre 1500 et 69 000 dpm/µmole pour (I) et (IV). Dans une même expérience, l'activité spécifique du dimère (V) est environ 80 fois supérieure à celle de (IV *a*). En l'absence d'acide perchlorique, aucune incorporation de tritium n'a lieu. En vue de localiser le marquage dans la naphtoquinone, nous avons dégradé le diacétate (IV *a*) radioactif (schéma II).

L'oxydation de la double liaison β-γ selon Pappo et coll. (5) par OsO_4 et $NaIO_4$ dans le dioxanne aqueux, fournit, avec un rendement de 60 % environ l'aldéhyde (VI) (F 115°; $\lambda_{max}^{cyclohex.}$ = 232, 268, 279 et 288 mµ; $\nu_{max}^{CHCl_3}$ = 3 100, 2 740, 1 775, 1 735, 1 610, 1 500 et 1 220 cm^{-1}) dont l'activité spécifique est égale à celle de la substance de départ. Ce produit relativement instable a été transformé en semi-carbazone (F 181-182°) d'activité spécifique identique. L'oxydation du diacétate (IV *a*) par CrO_3 dans l'acide acétique donne avec un faible rendement l'acide (IX) (F 210°; λ_{max}^{EtOH} = 244, 248 et 267 mµ) dont l'activité spécifique est nulle. L'oxydation permanganique en milieu neutre (6) de l'aldéhyde (VI) conduit avec un bon rendement (70 %) à l'acide VIII

(F 206°; $\nu_{max}^{nujol} = 3\,100$, 1760, 1700, 1600, 1220 et 750 cm^{-1} et une large bande —OH de 3 300 à 2 400 cm^{-1}) ne présentant plus de traces de radioactivité.

Il ressort de ces données (tableau I) que, parmi tous ces dérivés, seuls l'aldéhyde (VI) et la semi-carbazone (VII), possédant encore l'hydrogène porté par le carbone β de la chaîne, conservent la totalité de l'activité de départ. Ce résultat indique que l'incorporation de tritium dans la ménaquinone (I *a*) a lieu exclusivement au niveau du carbone β de la chaîne latérale.

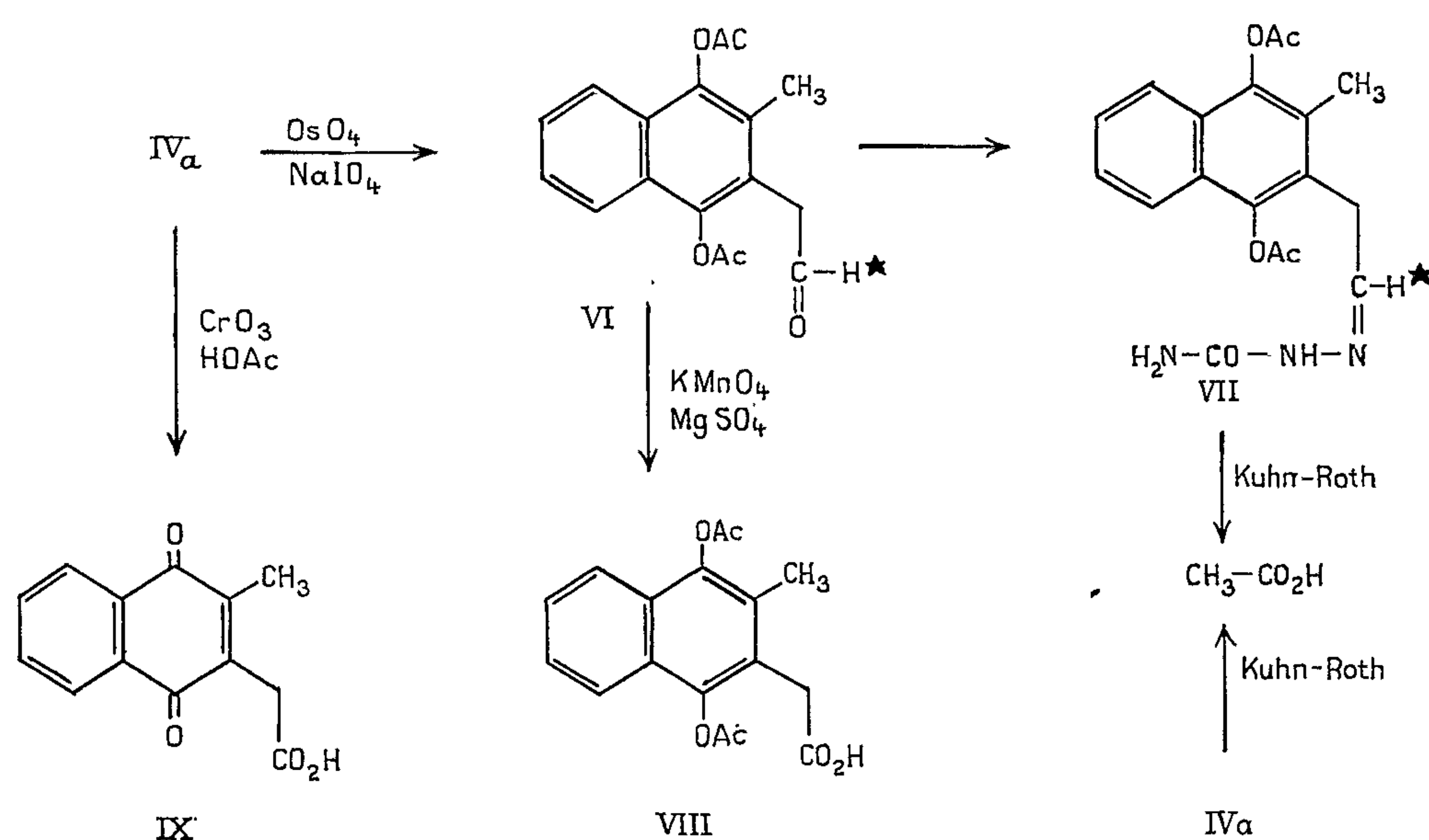


Schéma II.

TABLEAU I.

Composés	IV *a*.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Activité spécifique (*)	100	101	101	0,9	0,2

(*) Les dégradations successives ayant été réalisées sur des quinones provenant de réactions effectuées dans des conditions différentes et ne présentant pas, de ce fait, la même activité spécifique, nous avons ramené à 100 l'activité de départ du diacétate IV et exprimé tous les résultats par rapport à cette activité.

Afin d'écarter de manière définitive la possibilité de marquage du méthyle en — 2, nous avons procédé à des essais d'oxydation directe de (IV *a*) et de (VII) selon la méthode de Kuhn-Roth modifiée ([7]) : l'acide acétique formé, compté sous forme d'acétate de sodium, s'est révélé inactif. L'interprétation de ces résultats, en relation avec le mécanisme de

l'isomérisation acide des naphtoquinones étudiées, sera discutée dans un prochain mémoire ([8]).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) P. Mamont, R. Azerad, P. Cohen, M. Vilkas et E. Lederer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 706.

([2]) P. Mamont, P. Cohen, R. Azerad et M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 2513.

([3]) P. Mamont, P. Cohen, R. Azerad et M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 2824.

([4]) La nomenclature utilisée est celle recommandée par I.U.P.A.C.–I.U.B. Commission of Biochemical nomenclature : Nomenclature of quinones with isoprenoid side-chain (*Biochim. Biophys. Acta*, 107, 1965, p. 5). Menaquinone-*n* : méthyl-2 naphtoquinone substituée en 3 par une chaîne de *n*-unités isoprénoïdes.

([5]) R. Pappo, D. S. Allen, R. V. Lemieux et W. S. Johnson, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 478.

([6]) R. Bentley, V. G. Ramsey, C. M. Springer, G. H. Dialameh et R. E. Olson, *Biochemistry*, 4, 1965, p. 166.

([7]) E. Wiesenberger, *Mikrochem.*, 33, 1948, p. 51; *Mikrochim. Acta*, 1954, p. 127.

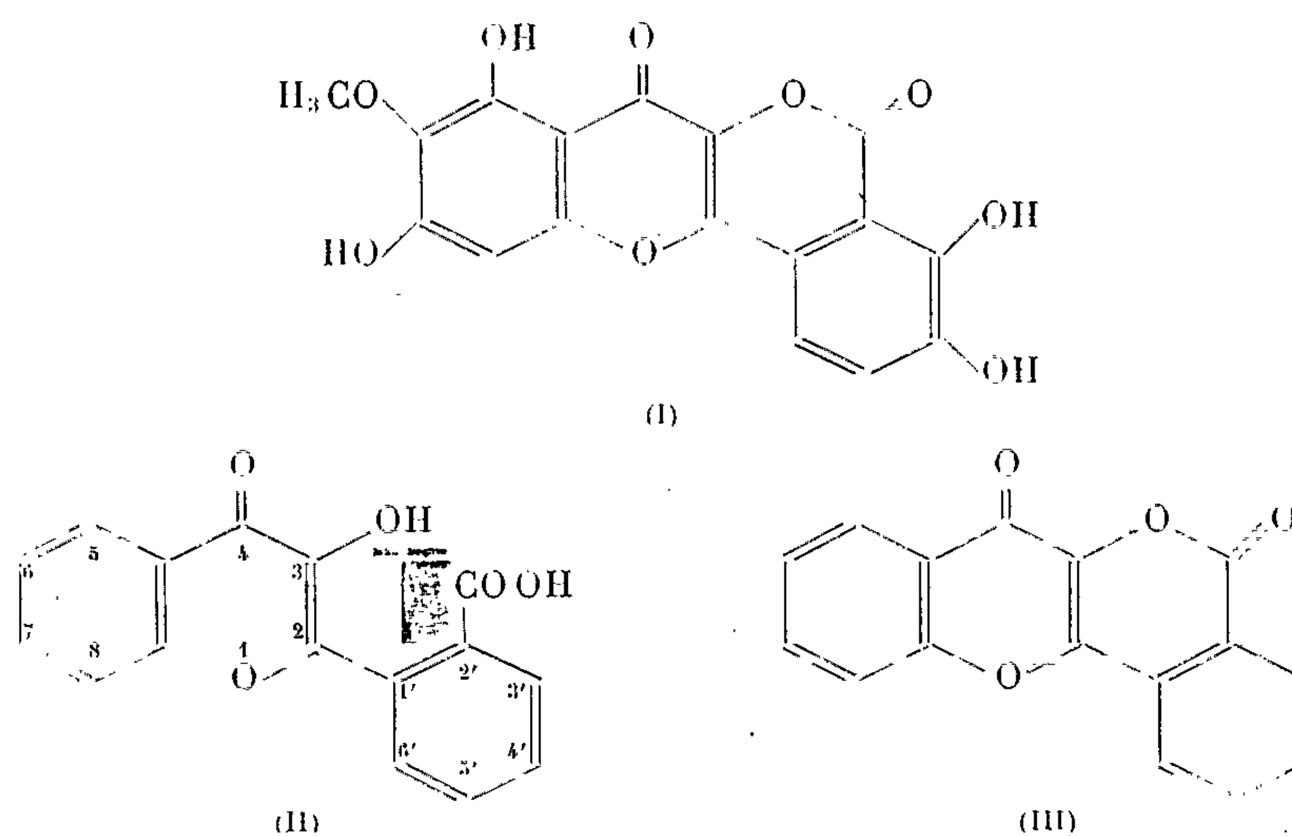
([8]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du C. N. R. S. au titre de la « RCP 21, Phosphorylations oxydatives ».

(*Institut de Biochimie*
et *Laboratoire de Biochimie Organique*
de la Faculté des Sciences, 91-*Orsay*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de nouveaux analogues de la distémonanthine*. Note (*) de MM. **Gilbert Népault** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action de l'acide opianique sur l'orthohydroxyacétophénone et sur le dérivé méthoxylé en 4 correspondant, aboutit à des phénacylphtalides qui se tautomérisent en milieu alcalin en acides chalcone-carboxyliques. Ces derniers peuvent être convertis par l'eau oxygénée selon Algar-Flynn-Oyamada en deux analogues de la distémonanthine.

Isolée du bois de *Distemonanthus benthamianus* par King et coll. en 1954 ([1]), la distémonanthine est une chromono-isocoumarine (I) dont la synthèse n'a pas encore été réalisée jusqu'ici. Le squelette dont dérive cette molécule est celui d'un carboxy-2′ flavonol (II), ou plus particulièrement de la lactone (III) qui peut en résulter par perte d'une molécule d'eau.



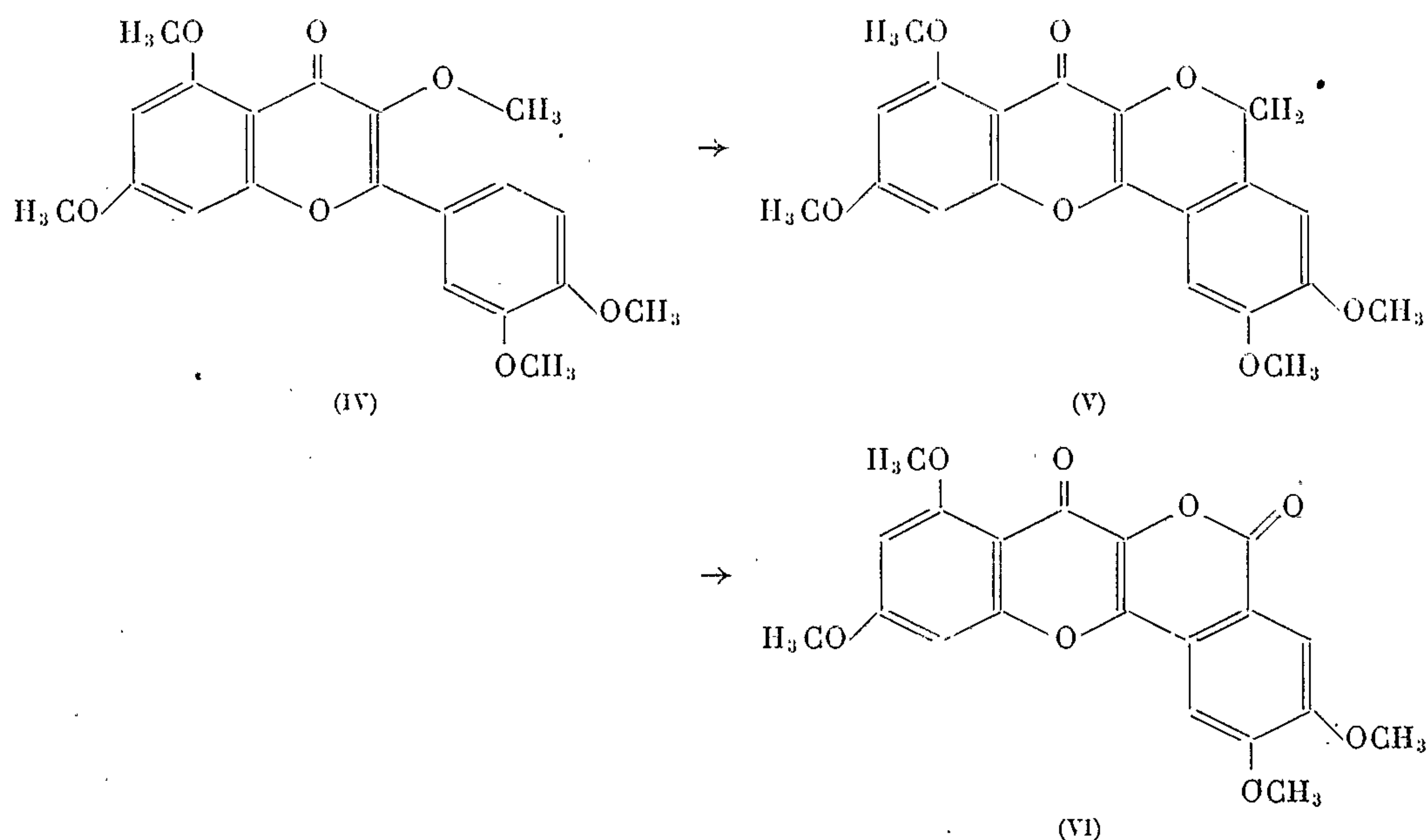
(I)

(II)

(III)

Parmi les méthodes susceptibles de conduire à la distémonanthine, nous avons tout d'abord envisagé le procédé classique de Baker-Venkataraman [([1]), ([2])] qui ne nous a pas donné satisfaction. Par contre celui d'Algar-Flynn-Oyamada [([3]), ([4])] consistant à faire agir de l'eau oxygénée sur une chalcone s'est révélé particulièrement fécond. Venturella et Bellino ([5]) l'ont appliqué récemment à la synthèse de quelques lactones dérivées du carboxy-2′ flavonol. Ces auteurs n'ont cependant pas réalisé le greffage des deux groupements phénoliques vicinaux en 3′.4′ de cette molécule. La méthode de Waiss et Corse ([6]) qui consiste à irradier la quercétine pentaméthylée (IV) ne permet pas non plus un tel greffage, car elle aboutit à un dérivé (V), et par oxydation, à une substance (VI) dans

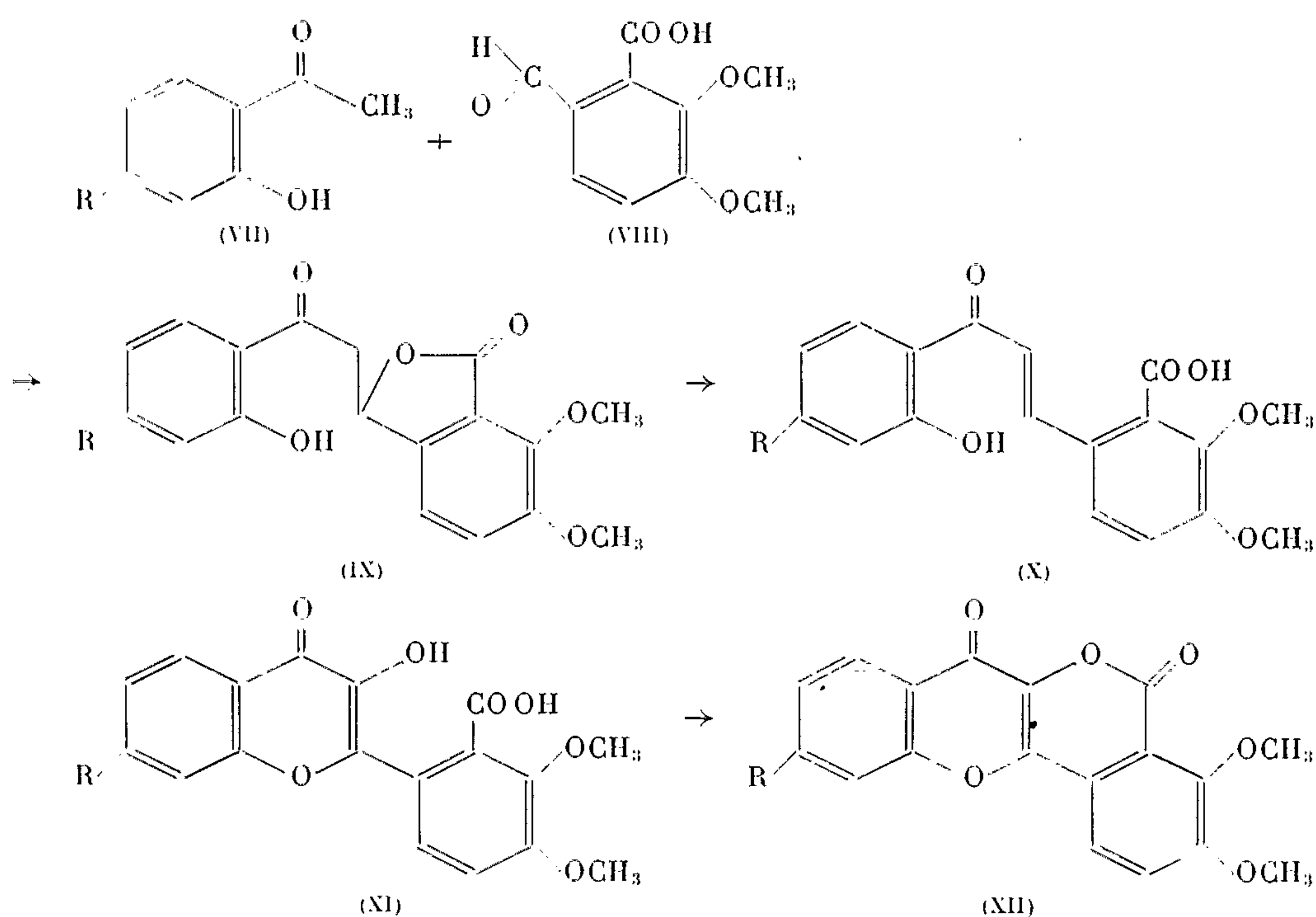
laquelle les deux groupements phénoliques sont en 4'.5' et non en 3'.4' comme dans la distémonanthine.



La clef du problème nous a été finalement fournie grâce à l'obtention relativement aisée des chalcones du type (X) par action de l'acide opianique (VIII) sur les orthohydroxyacétophénones (VII). L'acide opianique est un sous-produit de la fabrication de la morphine, et sa condensation avec les cétones a déjà fait l'objet de quelques publications. Dès 1891, Goldschmiedt [7] a montré qu'il réagit en fait sous forme d'un hydroxyphtalide et aboutit en présence d'acétophénone à un phénacylphtalide. Nous avons trouvé que l'orthohydroxyacétophénone (VII : R = H) conduit de même à l' (hydroxy-2' phénacyl)-3 diméthoxy-6.7 phtalide (IX : R = H) $C_{18}H_{16}O_6$ (F 166-168°) avec un rendement de 50 %. Dans les mêmes conditions, le péonol (VII : R = OCH_3) donne naissance à l'(hydroxy-2' méthoxy-4' phénacyl)-3 diméthoxy-6.7 phtalide (IX : R = OCH_3) $C_{19}H_{18}O_7$ (F 182-184°) avec un rendement de 35 %.

En milieu alcalin, ces phénacylphtalides ont été transformés en carboxychalcones (X) que nous avons essayé ensuite d'oxyder en carboxyflavonols (XI), pensant ainsi accéder aux lactones (XII) très proches de la distémonanthine. A notre connaissance, la réaction d'Algar-Flynn-Oyamada n'avait pas jusqu'ici été généralisée aux produits de condensation de l'acide opianique. Comme la structure des substances résultant d'une telle réaction varie dans chaque cas particulier en fonction des substituants et des facteurs extérieurs, des essais systématiques ont dû être effectués en vue de déterminer dans ces deux cas également, les conditions expérimentales appropriées. En fin de compte le composé (X : R = H) a pu être transformé en carboxyflavonol (XI : R = H) qui n'a pas été

isolé, et par simple acidification, en lactone du carboxy-2′ diméthoxy-3′.4′ flavonol (XII : R = H) $C_{18}H_{12}O_6$ (F 298°) avec un rendement de 50 %. Dans des conditions analogues, l'acide chalcone-carboxylique (X : R = OCH_3) a conduit à la lactone du carboxy-2′ triméthoxy-7.3′.4′ flavonol (XII : R = OCH_3) de formule $C_{19}H_{14}O_7$ (F 293°) avec un rendement de 30 %.



L'analyse élémentaire des produits formés est conforme à la structure indiquée, qui a été confirmée par l'étude des spectres dans l'infrarouge et l'ultraviolet.

Les phtalides présentent vers 1750 cm^{-1} une bande due au carbonyle lactonique et vers 1630 cm^{-1} une bande due au carbonyle chélaté. Les chromono-isocoumarines présentent une bande lactonique vers 1730 cm^{-1} et une bande vers 1650 cm^{-1}, caractéristique du noyau γ pyronique.

Dans l'ultraviolet, les courbes d'absorption des phtalides en solution dans l'éthanol montrent deux pics, l'un vers 270 mμ et l'autre au-delà de 300 mμ. Ces mêmes corps en solution dans la soude éthanolique diluée ont un spectre tout à fait caractéristique ([3]) des hydroxy-2′ chalcones placées en milieu ionisant : un pic vers 330 mμ et un autre vers 245 mμ. Les spectres ultraviolets des chromono-isocoumarines en solution dans l'éthanol ont un aspect très caractéristique : on voit, d'une part, un massif de trois pics tous compris entre 325 μ et 375 mμ et, d'autre part, un pic vers 230 mμ. Ces mêmes corps en solution dans la soude éthanolique diluée ont un spectre entièrement différent. Ce changement étant dû à l'ouverture

du cycle lactonique, le spectre obtenu est semblable à celui d'une flavone placée en milieu ionisant ([9]) :

— la bande I subit un fort effet batochrome dû à l'ionisation de l'hydroxyle en 3; le maximum d'absorption est alors à 400 mμ;

— la bande II est dédoublée comme dans toutes les flavones disubstituées en 3' et 4'. Le premier pic se trouve vers 230 mμ et le second vers 260-275 mμ.

Notons pour terminer que la synthèse de la distémonanthine elle-même est actuellement à l'étude et fait l'objet de la thèse de l'un de nous ([8]).

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) F. E. King, T. J. King et P. J. Stokes, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4594.
([2]) W. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1381.
([3]) J. Algar et J. P. Flynn, *Proc. Roy. Irish Acad.*, B, 42, 1934, p. 1.
([4]) T. Oyamada, *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 1934, p. 1256.
([5]) P. Venturella et A. Bellino, *Ann. Chim.* (Roma), 50, 1960, p. 907.
([6]) A. C. Waiss et J. Corse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2068.
([7]) G. Goldschmiedt, *Monatsh. Chem.*, 12, 1891, p. 474.
([8]) G. Népault, *Thèse* (à paraître).
([9]) T. A. Geissman, *The Chemistry of flavonoid compounds*, Pergamon Press, 1962.

(*Laboratoire de Chimie
du Muséum national d'Histoire naturelle,
63, rue Buffon, Paris, 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Sur les relations entre les différents stades de la granitisation hercynienne dans le socle granitique du Morvan septentrional et ceux du faisceau synclinal du Morvan.* Note (*) de M. **Henri G. Carrat**, transmise par M. Marcel Roubault.

Le batholite des Settons apparaît comme un ancien socle cristallophyllien qui a subi, aux temps hercyniens, une granitisation qui débuta au Viséen et se prolongea d'une manière relativement progressive jusqu'au Westphalien final. Le faisceau synclinal du Morvan qui lui fait suite au Sud présente par contre deux stades de granitisation nettement distincts l'un viséen, l'autre westphalien.

Le massif granitique principal du Morvan septentrional ou batholite des Settons est limité, au Nord, par une bande de roches cristallophylliennes migmatisées qui l'encadrent aussi au Nord-Ouest et au Nord-Est (migmatites de Chastellux-sur-Cure). Une couverture de roches volcaniques le recouvre partiellement dans sa partie méridionale.

Plus au Sud, il s'interrompt à la hauteur d'une ligne grossièrement rectiligne de direction Nord-Est qui relie Moulins-Engilbert à Liernais; il apparaît alors des terrains dévonodinantiens qui le séparent du massif de Luzy : c'est le faisceau synclinal du Morvan.

Le flanc Nord de ce faisceau synclinal, fait surtout de roches sédimentaires de type flysch et de roches volcaniques, a comme caractère essentiel un grand développement de granites et de microgranites qui en affectent surtout les rides anticlinales.

Le batholite des Settons n'a été l'objet, à ce jour, que de travaux sommaires. Des études récentes ont mis en évidence les caractères complexes de gisement et les aspects génétiques qui en découlent. Ceux-ci ne sont pas abordés dans le cadre de cette Note qui traite spécialement de problèmes géochronologiques en relation avec certains caractères pétrographiques qui conduisent à l'individualisation de plusieurs types de granite.

De son côté, le faisceau synclinal a subi, au cours de son évolution, plusieurs phases de granitisation.

Aug. Michel Lévy (1) avait jadis défini une « granulite à micas noirs » distincte d'une autre roche, la « microgranulite », qu'on appellerait aujourd'hui microgranite de couverture du massif. Cette distinction n'a pas été retenue par Alb. Michel Lévy (2) qui considérait toutes ces roches comme de « digestion incomplète » du même microgranite.

H. G. Carrat et F. Weber (3) rétablissent une distinction en définissant le granite dit de « Gien-sur-Cure », granite ancien du faisceau synclinal différent du microgranite et correspondant à une partie de la « granulite à micas noirs » d'Aug. Michel Lévy.

J. Despois, H. Sanselme et Y. Vialette (4) reconnaissent l'existence d'un tel granite pour lequel des déterminations d'âge au strontium-rubidium sur les biotites donnent un âge viséen moyen qu'Y. Vialette prend comme

argument pour dater la limite entre le Viséen inférieur et le Viséen supérieur [4]. Mais ayant retrouvé un âge semblable dans le granite du lac des Settons, ils déduisent que « le complexe de Gien-sur-Cure ne correspond, en fait, qu'à un produit d'exomorphisme du granite des Settons » qui s'associe toujours au microgranite de couverture.

Le premier objectif de cette Note est d'exposer la progression du phénomène de granitisation qui affecte le batholite des Settons.

Le second objectif est de montrer que dans le faisceau synclinal il existe, par contre, des phases de granitisation plus distinctes. L'une d'elles bien individualisée est celle du granite de Gien-sur-Cure et des roches associées que nous appellerons globalement « granitoïdes de Gien-sur-Cure ». L'autre correspond aux microgranites de couverture et rhyolites associées : nous conviendrons de les appeler globalement « granophyres ».

1. *La granitisation progressive du batholite des Settons.* — Il est permis de penser que les faciès les plus profonds du granite sont ceux qu'on rencontre à l'Est du lac des Settons (granite des Settons), à l'Est de Lormes (granite de Lormes) et dans la région de Précy-sous-Thyl. Il s'est développé plus particulièrement au sein de schistes cristallins à cordiérite ou à amphibole ainsi qu'en atteste la présence d'enclaves. Il s'ennoie d'ailleurs, au Nord, sous des gneiss à cordiérite et à amphibole migmatisés (migmatites à cordiérite de Chastellux-sur-Cure, amphibolites et migmatites à amphibole de Saint-Léger Vauban, etc.).

Au microscope, ce granite est remarquable par la régularité du stade An 20 (20 % d'anorthite) dans des plagioclases peu zonés.

Ailleurs, le granite se modifie sensiblement pour passer à des types portant la marque d'une albitisation d'intensité variable selon le massif.

On a ainsi, dans l'ordre d'un développement croissant d'oligoclase acide et d'albite : granite à biotite et cordiérite de Lormes *pro-parte* au Nord-Ouest (An 25-15), granites à biotite de Saint-Martin-de-la-Mer à l'Est (An 30-12) et du Crescent au Nord au sein des migmatites de Chastellux-sur-Cure (An 28-12), granite à deux micas et à cordiérite de la Pierre-qui-Vire au Nord (gros grain An 22-10, grain fin An 8-0). Le granite à biotite de Château-Chinon au Sud-Ouest à contact net avec celui des Settons et associé à des granophyres nettement moins silicieux que lui présente soit un plagioclase zoné An 30-5 soit une albite.

Les mesures géochronologiques faites par Y. Vialette avec la même méthode donnent 308 ± 4 M. A. [5] pour les biotites du granite des Settons; 321 ± 7 M. A. et 312 ± 8 M. A. pour les biotites du granite de Lormes; 308 ± 7 M. A. pour les biotites du granite du Crescent; 303 ± 9 M. A. pour les biotites du granites de Saint-Martin-de-la-Mer [6]; 300 ± 10 M. A. pour les biotites du granite de Château-Chinon; 295 ± 4 M. A. pour les biotites et 296 ± 5 M. A. pour les muscovites du granite de la Pierre-qui-Vire.

Ces mesures conduisent à attribuer à ces roches un âge allant progressivement du Viséen à la limite Westphalien-Stéphanien.

En conclusion, on peut admettre que le batholite des Settons est issu de la granitisation d'un socle ancien, qui s'est développée dans le temps depuis le Viséen jusqu'au Westphalien final et dans l'espace depuis les

types profonds (lac des Settons Est, Lormes Est, etc.) jusqu'aux faciès externes du massif marqués par une albitisation croissante.

2. *Les deux phases de la granitisation du faisceau synclinal.* — Les *granitoïdes de Gien-sur-Cure* occupent surtout une bande de 5 km de largeur qui longe le bord Sud du batholite des Settons, mais ils forment également à l'Est une zone qui va de Cussy-en-Morvan jusqu'à proximité d'Arnay-le-Duc. Ils sont plus abondants au Nord-Est d'une ligne qui joint Château-Chinon à Arleuf, région où les granophyres sont plus rares.

Les caractères pétrographiques ont été définis précédemment ([1]). Toutefois, un élément supplémentaire est fourni par la carrière située à l'Est de Brazey-bas (749,4-244,1) où un granite rose pointe au milieu de tufs rhyodacitiques.

Au microscope, on observe dans le granite un quartz xénomorphe poecilitique, un feldspath potassique à $2v$ présentant deux valeurs (60° d'une part et 75 à 80° d'autre part) avec albitisation partielle, un plagioclase non zoné An 30 à An 20 également albitisé avec séricite, calcite, chlorite. La biotite automorphe chloritisée est semblable à celle du tuf encaissant. Ce dernier de son côté montre un quartz rare et fin, un feldspath potassique poecilitique peu développé ainsi que des plagioclases An 30 à An 20 et de l'albite dans le second temps plus ou moins recristallisé. Les analyses chimiques des deux roches sont comparables.

En fin de compte, la roche encaissante et le granite passent graduellement l'un à l'autre par une recristallisation plus ou moins avancée. La granitisation de type Gien-sur-Cure aboutit ainsi à la transformation d'une roche sans apport sensible.

On peut noter à ce sujet une certaine analogie entre les analyses chimiques de ces roches et celles du granite des Settons.

De leur côté, les *granophyres*, roches plus claires que les précédentes, présentent une parenté avec les granophyres du batholite.

Le microscope et la chimie leur donnent un caractère plus acide et plus alcalin qu'aux granitoïdes. Le feldspath potassique est une orthose ($2v$ = 50 à 55°). Le plagioclase est l'albite ou l'oligoclase acide. Le second temps est souvent riche en micropegmatites mais il existe des variétés semi-vitreuses.

L'une des relations mutuelles entre granitoïdes de Gien-sur-Cure et granophyres a pu se faire surtout au Sud-Ouest de la ligne Château-Chinon - Arleuf ou bien dans la région de Lucenay-l'Évêque où les deux roches sont parfois étroitement associées.

Dans la petite carrière des Pasquelins, sur la route d'Arleuf à Autun (730,6 — 227,3) on observe en effet une roche grise où le microscope distingue des caractères qu'on peut rapporter d'une part aux granitoïdes de Gien-sur-Cure (microcline à $2v$ de 75°-plagioclase zoné An 37 à 20) et d'autre part aux granophyres (micropegmatite et biotite fraîche pléochroïque tranchant sur une biotite effilochée sans doute ancienne). Des granophyres ont été observés à proximité.

Cette roche qui est un véritable granitoïde de type Gien a ainsi subi un métamorphisme qu'on attribue au développement des granophyres.

Les mesures d'âge au strontium-rubidium sur la biotite sont d'ailleurs comparables à celles du granite de Château-Chinon (308 ± 10 M. A.) (6) alors que le granite de Gien-sur-Cure typique donne 337 ± 4 M. A. et 332 ± 10 M. A. (4).

On peut dire, qu'au triple point de vue pétrographique, chimique et géochronologique, les granitoïdes de Gien-sur-Cure et les granophyres sont parfaitement distincts.

Les mesures d'âge conduisent à attribuer au Viséen moyen le granite de Gien-sur-Cure et au Westphalien la seconde granitisation englobant granophyres et granite de Château-Chinon.

3. *En conclusion*, on peut admettre, dans le batholite des Settons, l'existence d'une granitisation qui prend naissance au Viséen et évolue assez progressivement jusqu'au Westphalien final en liaison avec une albitisation croissante.

Le faisceau synclinal du Morvan a subi, par contre, une granitisation en deux stades nettement distincts. L'un, d'âge viséen moyen, synchrone du début de la granitisation du batholite, est celui des granitoïdes de Gien-sur-Cure. La nature et l'extension de ce phénomène sont suffisamment importantes pour les distinguer d'un simple « produit d'endomorphisme du batholite ». L'autre, d'âge westphalien, est synchrone de la mise en place du granite de Château-Chinon et de ses granophyres dans des conditions thermodynamiques plus superficielles.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) Aug. Michel Levy, *Notice Carte géologique de France au 1/80 000*, F. nº 124, p. 1883.
(2) Alb. Michel Levy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, nº 120, 1908, p. 125.
(3) H. G. Carrat et F. Weber, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 963.
(4) J. Despois, H. Sanselme et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2193.
(5) Y. Vialette, *An. Fac. Clermont*, nº 6 (*Géol. Min.*), fasc. 6, 1962, 88 pages.
(6) Y. Vialette, *Colloque international de Géochronologie absolue*, Nancy, 1965. (en cours de publication) et Communication orale.

(*Centre de Recherches radiogéologiques*, B. P. nº 452, *Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur les étages Vésulien et Kouyavien (Jurassique moyen)*. Note (*) de M. **Pierre L. Maubeuge**, transmise par M. Maurice Collignon.

La région de Vesoul où a été établi un étage Vésulien, montre de rares affleurements pauvres en Ammonites, avec une série litigieuse et incomplète du Bajocien supérieur et non du Bathonien. Un étage Kouyavien, établi en Pologne, avec références à la série de Vesoul est entaché d'erreurs, de ce fait, pour les comparaisons. Ce dernier étage aurait tout au plus, d'ailleurs, une valeur locale; il est inutile puisque correspondant à deux étages bien définis par des stratotypes, dans la série des terrains jurassiques, selon l'échelle internationale officielle. L'imprécision sur l'âge du mouvement épirogénique connu à Vesoul fait qu'on ne peut plus parler de transgression vésulienne.

Un étage Vésulien a été assez fréquemment employé par les géologues européens pour une partie des terrains correspondant tantôt au Bajocien, tantôt au Bathonien de la série définie dans l'échelle unifiée du Colloque international du Jurassique de 1962. Comme il y a eu des divergences importantes relatives aux limites de cet étage, selon les auteurs, celui-ci est tombé en désuétude chez les stratigraphes modernes. Il couvre d'ailleurs, quelles que soient ses limites, des étages déjà bien définis et tombe donc automatiquement comme terme invalidé, inutile.

Ce terme n'aurait plus aucune importance si deux faits ne venaient faire rebondir la question.

D'une part, le Colloque polonais du Jurassique, siégeant en juin 1964, et dont les résultats sont seulement diffusés, ne suit pas les conclusions du Colloque international de 1962 devant préparer l'échelle unifiée officielle, internationale. Il y est déclaré ce qui suit (1) :

« Entre le Bajocien et le Bathonien on doit séparer un étage indépendant, caractérisé par le développement des *Strenoceras*, des *Garantia* et des *Parkinsonia*. Cet étage contient huit zones à Ammonites et, au point de vue de sa durée, il est comparable avec les autres étages du Jurassique moyen qui contiennent cinq à huit zones à Ammonites. Cet étage commence avec la zone à *Strenoceras subfurcatum* et se termine avec la zone à *Parkinsonia compressa = württembergica*). Il comprend un intervalle discutable entre le Bajocien et le Bathonien, dans lequel la limite entre ces deux étages était posée d'une manière différente par divers spécialistes. De même, le problème de la limite entre le Bajocien et le Bathonien, qui existait depuis longtemps, serait résolu. Ainsi précisé, le nouvel étage correspond à certaines idées sur le Vésulien. Étant donné que le stratotype du Vésulien embrasse, en réalité, seulement les zones à *Strenoceras* et à *Garantia*, on a décidé, en Pologne, de ne pas employer le terme « Vésulien » et d'introduire celui de « Kouyavien » (« Kujaw »), dont le stratotype est bien défini par de nombreux forages exécutés dans la partie centrale de la Pologne, en Kouyavie (Kujawy, une des anciennes provinces de la Pologne, Réd.). Dans ce stratotype, dont l'épaisseur atteint 500 m, on peut suivre parfaitement la succession biostratigraphique de toutes les huit zones à Ammonites. »

Ainsi se trouve ressuscité l'étage Vésulien, non pour l'utiliser, mais pour justifier la définition d'un nouvel étage, parfaitement inutile car chevauchant sur le Bajocien et le Bathonien tels qu'ils sont connus dans leurs propres stratotypes. (Notons au passage la faute qui consiste à établir

un stratotype sur des formations observables seulement en conditions exceptionnelles et artificielles d'exposition.) Et le stratotype du Vésulien est évoqué.

D'autre part, des travaux contemporains se référant à des faits précis du domaine de l'épirogénie, évoquent parfois une transgression vésulienne. Il est difficile de savoir si c'est par comparaison avec un étage ou un phénomène prouvé dans une région (désinence alors géographique).

L'examen de la littérature permet de constater l'inexistence d'un stratotype décrit pour le Vésulien, et l'existence d'imprécisions très importantes au regard des finesses de la stratigraphie moderne, quant à un fait épirogénique réel établi dans la région de Vesoul.

Il se trouve que la définition d'Arkell relative à cet étage, auteur suivi en général sans analyse des sources, repose sur des faits approximatifs ([2]).

En 1848, J. Marcou [([3]), p. 73] parle des « marnes vésuliennes »; il les place juste au-dessus du « Calcaire à Polypiers », fait très important pour la limite inférieure.

« L'épaisseur de cette marne varie beaucoup; quelquefois, elle atteint 3 m, puis à une distance de 2 km, elle est réduite à un état rudimentaire et devient complètement calcaire. »

Dans les synonymies il est dit de façon très claire qu'il s'agit des assises inférieures de l'étage Bathonien de d'Orbigny. Nulle part il n'est question d'un étage vésulien. En fait ce serait un faciès de la base du Bathonien de d'Orbigny; mais nous allons voir qu'il s'agit du Bajocien le plus authentique. Dès le début, les géologues pouvaient donc légitimement hésiter entre le Bajocien et le Bathonien, en en faisant fatalement un sous-étage, mais pas un étage indépendant.

Il est difficile de dire avec certitude qui a employé le premier l'étage Vésulien, par simple mutation de l'adjectif de Marcou, lequel se réfère par ailleurs à des étages, ceux de d'Orbigny. C'est peut-être Vezian en 1860. Un fait est cependant certain : il faut attendre 1902 pour que P. Petitclerc donne une description des affleurements de la région de Vesoul (Haute-Saône, France). Ce Vésulien ([4]) est alors considéré comme du Bathonien inférieur. Nous retrouvons l'ancienne obsession des géologues du bassin de Paris : dès qu'un niveau marneux apparaît avec des *Præexogyra acuminata*, ils concluaient à la « terre à Foulon » du Bathonien anglais. Les coupes étaient de minuscules et médiocres affleurements. Une seule Ammonite est citée : *Cosmoceras garanti d'Orbigny*, ce qui devrait faire conclure au Bajocien. Mais s'il s'agit d'une *Garantiana*, nous ignorons évidemment la valeur de sa détermination spécifique. Les fragments de grandes Ammonites citées sont indéterminables.

De mon côté, j'ai déjà décrit ([5]) les phénomènes de biseautages stratigraphiques qui mènent à la disparition à partir de Nogent-en-Bassigny (Haute-Marne), des termes basaux du Bajocien supérieur, vers le Sud.

Ainsi, à Langres, la zone à *Parkinsonia parkinsoni* repose directement sur les « Calcaires à Polypiers » du Bajocien moyen, série datée. Tant aux affleurements que par une série récente de sondages carottés, du Sud-Est de Langres à un peu à l'Ouest de Vesoul, j'ai pu retrouver cette stratigraphie. En reprenant en détail la stratigraphie de la région même de Vesoul, où les Ammonites paraissent très rares (une médiocre *Parkinsonia* ? confirmerait les faits), je retrouve la même succession, y compris la dalle taraudée et l' « Oolithe cannabine » du Bajocien moyen. Les marnocalcaires reposant sur la surface taraudée terminant les « Calcaires à Polypiers » paraissent fort probablement représenter la zone à *Parkinsonia parkinsoni*, c'est-à-dire en toute certitude le Bajocien supérieur. Il est au minimum vraisemblable que la zone à *Strenoceras niortense* manque. Les datations bathoniennes, comme les références à des horizons définis du Bajocien deviennent irrecevables : Ce n'est pas une série litigieuse et affectée par d'importantes lacunes stratigraphiques, qui peut servir de parastratotype.

Les gisements d'Andelarre se situent à 9 km au Sud-Ouest de Vesoul; de la Demie, à 3 km au Sud - Sud-Est de Vesoul. Les premiers affleurements ne sont plus ceux vus par Petitclerc. Quelques grattages, un chemin avec la dalle taraudée terminant le Bajocien moyen, permettent des observations non détaillées ici; le second point, plus proche de Vesoul, montre l'extrême base seule du Bajocien supérieur, sur la surface taraudée, dans de minuscules carrières presque effacées, à la cote 445 environ, tout en haut du petit éperon flanquant au Sud le bois de Navenne, au Sud - Sud-Est du mont Cita.

Ces documents et les précisions de Petitclerc montrent qu'il serait bien fragile d'établir là des stratotypes à tous points de vue.

L'existence d'une discordance stratigraphique liée à un mouvement épirogénique majeur ne permet pas d'employer le terme de transgression vésulienne pour des mouvements existant par ailleurs dans le Bathonien. Elle ne permet pas plus cet emploi restreint à une pulsation du Bajocien supérieur : nous avons la preuve absolue qu'il existe une pulsation à la base de la zone à *niortense*, après le Bajocien moyen, et une autre qui marque la base de la zone à *parkinsoni*. Dans la région de Vesoul, la surface taraudée, si elle traduit bien la transgression de la zone à *parkinsoni*, correspond à un hiatus stratigraphique bien plus considérable qu'en Lorraine centrale par exemple, où nous connaissons deux pulsations bien séparées. La finesse de l'analyse stratigraphique contemporaine ne permet plus de telles marges d'incertitudes.

Un éventuel stratotype du Vésulien ne correspondrait donc qu'à la partie basale de la zone à *Parkinsonia parkinsoni* (et fraction de *Garantiana garanti* si cette zone existe réellement dans l'échelle standard, individualisée). Il ne peut éclairer le problème d'un étage Kouyavien, lequel se trouve, pour de multiples raisons, automatiquement rejeté d'une échelle

unifiée. La création d'un étage qui n'aurait qu'une valeur locale, paraît par ailleurs peu indiquée, même sous cet angle restreint, puisque deux étages couvrent parfaitement par ailleurs les terrains envisagés.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) H. SWIDZINSKI, *Le Colloque polonais du Jurassique*, Varsovie, 9-10 juin 1964, Circulaire, Cracovie, mars 1965.

(2) W. J. ARKELL, *The Jurassic System in Great Britain*, 1933, p. 617, app. 2.

(3) J. MARCOU, *Mémoires Soc. Géol. Fr.*, 1848.

(4) P. PETITCLERC, *Faunule du Vésulien (Bathonien inférieur) de la côte d'Andelarre (Haute-Saône)*, Feuille *Jeunes naturalistes*, 1902, n° 377, p. 89-98; n° 378, p. 113-125.

(5) P. L. MAUBEUGE, *La base du Bajocien supérieur sur le plateau de Langres* (*C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 13, 1955, p. 269-271).

(*Les Rosiers*, 141, *avenue Carnot*,
Saint-Max, Meurthe-et-Moselle.)

PÉTROGRAPHIE. — *Les types de métamorphisme régional à andalousite, cordiérite et almandin, et à andalousite, cordiérite, almandin et staurotide, dans la zone axiale des Pyrénées-Orientales : contribution à l'étude des types de métamorphisme de basse pression.* Note (*) de M. **Gérard Guitard**, présentée par M. Jean Wyart.

Les types de métamorphisme dits « de basse pression » sont caractérisés par l'existence de l'andalousite et de la cordiérite dans les roches de composition pélitique. L'utilisation des paragenèses à almandin (MnO < 10 %) et à staurotide, dans les micaschistes de la zone axiale des Pyrénées-Orientales, permet de distinguer quatre types de métamorphisme en fonction de l'accroissement de la pression.

Les terrains hercyniens des Pyrénées-Orientales sont un domaine très propice à l'étude du métamorphisme régional à andalousite ([1]). On y a reconnu trois des faciès minéralogiques d'Eskola : le faciès des schistes verts, le faciès des amphibolites et le faciès des granulites, ce dernier particulièrement bien représenté dans le massif de l'Agly ([2]). Deux des types de métamorphisme distingués par Miyashiro englobent cette « série de faciès » : le type dit « de basse pression » et le type dit « intermédiaire de basse pression » ([3]). Le but de cette Note est de préciser et de discuter les types de métamorphisme qu'on peut distinguer de façon objective dans les séries métamorphiques à andalousite et à cordiérite, grâce à l'étude des subfaciès minéralogiques dans le massif du Canigou et de la Carança.

L'étude systématique détaillée des associations minérales dans les micaschistes et dans les gneiss pélitiques des massifs du Canigou et de la Carança, a permis d'y dénombrer 11 — et peut-être 12 — subfaciès minéralogiques, qui traduisent en général l'accroissement de la température et les variations de la pression solide moyenne (P_s) au cours du métamorphisme régional ([4]), parfois, peut-être, les variations de la pression de l'eau.

Le groupement des subfaciès minéralogiques en suites (ou séries) naturelles, établies en divers endroits du territoire considéré, permet d'y définir trois types de suites (ou séries), et donc trois types de métamorphisme au sens de Miyashiro ([5]). Ces types sont, d'Ouest en Est, le type Carança caractérisé par la suite I, le type Llech caractérisé par la suite II et le type Canigou caractérisé par la suite III. Ces trois types de suites traduisent une augmentation de la pression P_s d'Ouest en Est ([4]) et sont représentés sur la figure (I, II et III), qui indique les subfaciès minéralogiques effectivement observés sur le terrain, depuis la zone de la biotite, jusqu'à la zone de la sillimanite, dans l'ensemble de la mésozone. Les associations de chaque subfaciès sont simplement représentées à l'aide de triangles Al-Fe-Mg, suivant la méthode de Thompson ([6]), qui montre les associations

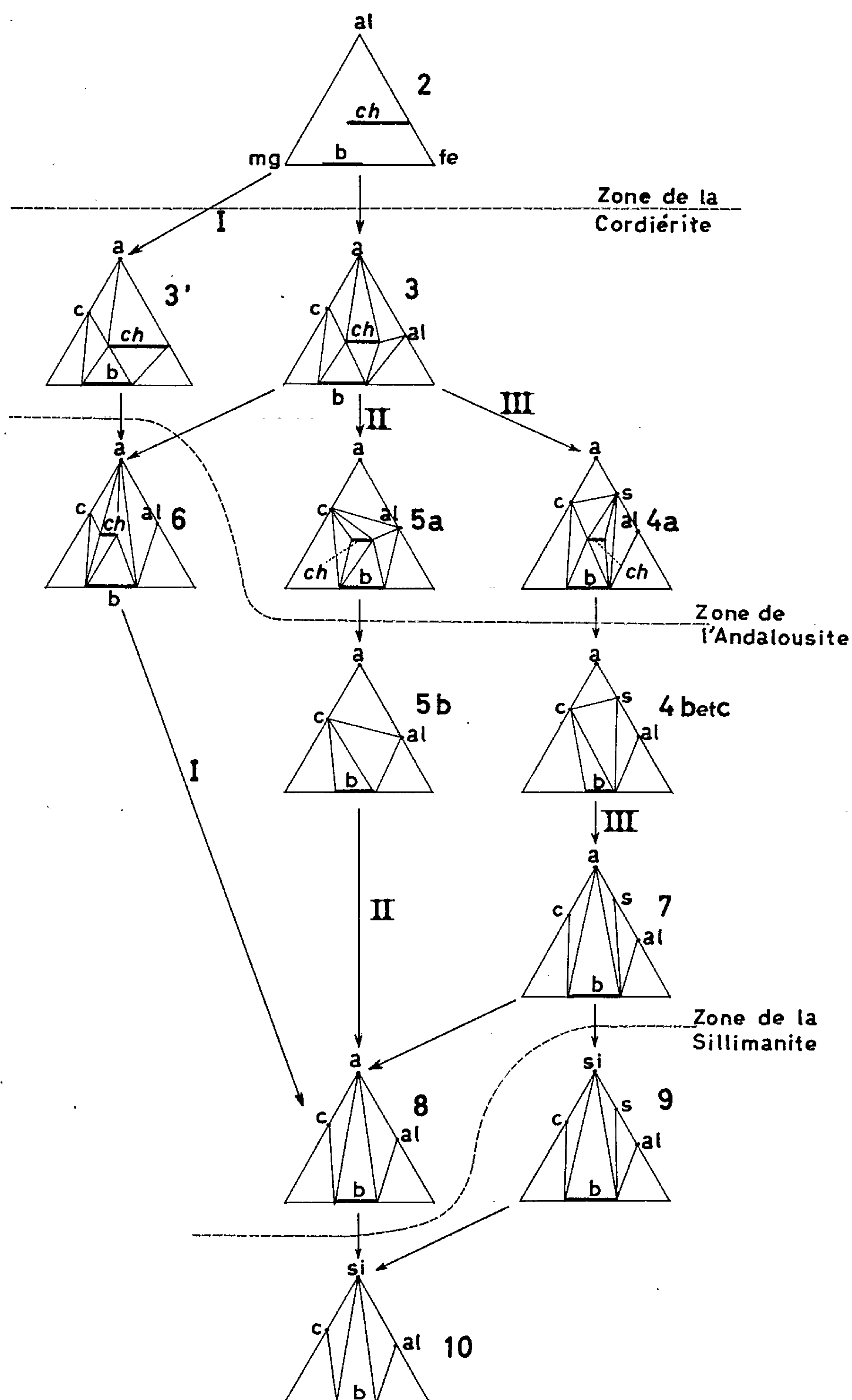
stables en présence de la muscovite pour chaque composition. Les subfaciés sont désignés par un chiffre, qui correspond à la nomenclature utilisée dans les travaux précités ([4]).

Les micaschistes de notre région qui appartiennent à la suite III caractérisée par des subfaciés minéralogiques où la staurotide existe avec l'andalousite, l'almandin et la cordiérite (subfaciés n°s 4, 7 et 9), appartiennent, sans aucun doute, au type de métamorphisme dit « intermédiaire de basse pression » ([5]). En effet, selon Miyashiro, l'association de l'andalousite et de la staurotide indique qu'une « série de faciès » a été formée à une pression intermédiaire entre celle qui caractérise le type Abukuma, dit « de basse pression », à andalousite et cordiérite, mais sans staurotide, et celle du type à disthène et staurotide, sans cordiérite, dit « de pression intermédiaire ». Cependant les suites I et II, caractérisées par l'absence de la staurotide, n'équivalent pas au type dit de « basse pression » (type Abukuma) de la classification de Miyashiro. En effet, dans le métamorphisme de type Abukuma, l'almandin (avec $MnO < 10\%$) existe dans la zone de la sillimanite, mais pas dans la zone de l'andalousite. Mais dans les suites I et II de notre région, *l'almandin* ($Mn\,o < 10\%$) *coexiste avec l'andalousite* : il apparaît à plus basse température que dans les séries d'Abukuma. On peut donc y définir un *type de métamorphisme à andalousite, cordiérite et almandin* qui occupe une position intermédiaire entre celle des deux types à andalousite définis par Miyashiro. Mais on peut encore préciser les différences significatives entre la suite I et la suite II, et distinguer finalement trois types de métamorphisme dans les massifs du Canigou et de la Carança.

a. le métamorphisme type Carança : il correspond à la suite I et appartient au type à andalousite, cordiérite et almandin. Il est défini par la stabilité de l'almandin dans la zone de l'andalousite, cette dernière caractérisée par l'association andalousite-biotite (subfaciés n°s 6 et 8 de la figure);

b. Le métamorphisme type Llech : il correspond à la suite II et appartient également au type à andalousite, cordiérite et almandin; à l'inverse du précédent, l'almandin y est stable dans la zone de la cordiérite (subfaciés n°s 3 et 5 de la figure), où l'association andalousite-biotite n'est pas encore stable. L'almandin s'y développe à une plus basse température que dans le type Carança, et *a fortiori*, que dans le type Abukuma;

c. le métamorphisme type Canigou : il correspond à la suite III et peut être appelé type à andalousite, cordiérite, almandin et staurotide. Ce type paraît être caractéristique d'une grande partie de la zone axiale des Pyrénées-Orientales ([1]). Comme précédemment, l'almandin apparaît avec la cordiérite, mais il existe en plus de la staurotide largement développée. La staurotide est stable, en présence de quartz, dans les zones de la cordiérite et de l'andalousite, et en certains endroits au début de la zone de la sillimanite [([4])].



a, andalousite; *si*, sillimanite; *c*, cordiérite; *al*, almandin (sauf sur le triangle n° 2); *s*, staurotide; *b*, biotite; *ch.*, chlorite.

Si nous considérons que la staurotide est effectivement un minéral favorisé par la pression P_s ([5]), et que cette dernière stabilise également l'almandin (MnO < 10 %) ([7]), la pression croît régulièrement dans notre région, depuis le métamorphisme de type Carança, jusqu'au métamorphisme de type Canigou. Parallèlement, on constate que le domaine de stabilité de l'almandin s'accroît, car il apparaît pour des compositions de roches plus variées et à plus basse température.

Ainsi, parmi les séries de métamorphisme régional à andalousite et à cordiérite on peut identifier les types de métamorphisme suivants :

1° type Abukuma à andalousite et cordiérite, où l'almandin n'est stable que dans la zone de la sillimanite. Un type très voisin est probablement représenté dans les Pyrénées, par le massif de l'Agly ([3]);

2° type Carança à andalousite, cordiérite et almandin, avec l'almandin stable dans la zone de l'andalousite (association andalousite-biotite);

3° type Llech à andalousite, cordiérite et almandin, mais avec l'almandin stable dans la zone de la cordiérite;

4° type Canigou à andalousite, cordiérite, almandin et staurotide.

L'utilisation des paragénèses à almandin permet de préciser et de compléter la classification des types de métamorphisme de basse pression. L'augmentation progressive de la pression entraîne l'obliquité de la zone de l'almandin sur les zones qui définissent la « structure thermique » régionale.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) G. Guitard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 8, 1958, p. 825-852.
([2]) G. Guitard et E. Raguin, *Comptes rendus*, 252, 1958, p. 3606.
([3]) M. Fonteilles, G. Guitard et E. Raguin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3524.
([4]) G. Guitard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 7, 1965 (sous presse).
([5]) A. Miyashiro, *J. Petr.*, 2, n° 3, 1961, p. 277-311.
([6]) J. B. Thompson, *Amer Miner.*, 42, 1957, p. 842-858.
([7]) A. Miyashiro, *Géoch. Cosm. Acta*, 4, 1953, p. 179-208.

(*Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 74, rue de la Fédération, Paris, 15e.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Application d'un compteur électronique à la mesure des vitesses de chute des particules fines.* Note (*) de MM. **Léopold Berthois** et **Gérard Auffret**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude expérimentale des vitesses de chute du quartz de diamètres compris entre 0,0407 et 0,0049 mm est en accord satisfaisant avec la courbe théorique de Stokes.

Les mesures faites sur des particules micacées de diamètres compris entre 0,0407 et 0,0103 mm fournit une courbe de vitesses de chute, très différente de celle de Stokes, qui ne peut être appliquée aux particules lamellaires.

La mesure des vitesses de chute des particules de faibles diamètres est délicate et fort longue, les recherches entreprises par l'un de nous depuis plusieurs années [1], ont montré que les manipulations deviennent très difficiles dans la gamme dimensionnelle de 0,125 à 0,089 mm. La quasi-impossibilité de poursuivre ces recherches sur des particules plus petites nous a incités à utiliser un compteur électronique de particules « Coulter ».

La méthode de mesures, qui a été mise au point par G. Auffret peut être résumée comme suit :

Les grains minéraux à étudier sont tamisés sur un crible dont les mailles ont une ouverture de 0,040 mm, puis un prélèvement de 100 mg est ensuite dispersé dans une solution de pyrophosphate de soude à 20 ‰.

Une échelle divisée en millimètres, est fixée au bécher contenant la solution, pour permettre le contrôle constant de la hauteur d'eau au-dessus de l'orifice de la sonde, représentant la hauteur de chute des particules.

Les particules sont mises en suspension par une rotation de l'agitateur à sa vitesse maximale.

Après un premier comptage qui est l'ordonnée originelle de la courbe de sédimentation, on arrête l'agitation : c'est l'origine des temps de sédimentation.

Les comptages de particules sont ensuite effectués à des intervalles de temps préalablement fixés; ils sont éventuellement corrigés en fonction des passages en coïncidence de groupes de particules.

Pour chaque réglage du « seuil » de l'appareil il est construit un graphique dans lequel les nombres de particules sont portés en ordonnées et les temps en abscisse. Le temps de chute des particules du diamètre correspondant au « seuil » de comptage est obtenu graphiquement par l'intersection de la tangente à la courbe de comptage avec l'axe des abscisses représentant le temps.

Calcul du diamètre nominal d_n. — Le passage d'une particule à travers la microouverture de la sonde produit une impulsion de courant dont l'amplitude est proportionnelle au volume de la particule. Ces impulsions de courant sont transformées en impulsions de tension, amplifiées, discriminées en amplitude, puis finalement comptées automatiquement.

Connaissant le volume de la sphère équivalente à celui de la particule on peut en déduire le diamètre nominal qui est donné par

$$d_n = \sqrt[3]{\frac{6\,K'}{\pi}},$$

dans laquelle K′ est tiré de la relation suivante :

$$K' = \frac{W_p}{\frac{v_s}{V_s}\sum \Delta_n t \rho_p},$$

où

v_s, volume du manomètre sélectionné;
V_s, volume total de la suspension;
t, incrément moyen de volume de la classe;
Δ_n, effectif de classe;
ρ_p, densité du produit;
W_p, poids total du produit mis en suspension.

TABLEAU DES RÉSULTATS.

Réglage du compteur.	Diamètres calculés (pour K = 15) (mm).	Temps de chute pour 50 mm de haut (mn et s). Quartz.	Mica.	Vitesse (mm/s). Mesures au Compteur Coulteur. Quartz.	Mica.	Sphères théoriques (formule de Stockes) (*).
		mn s	mn s			
20 × 1........	0,0407	23	4-20	2,17	0,19	1,50
10 × 1........	0,0323	36	6-40	1,39	0,12	0,94
10 × 2........	0,0256	1-11	8-20	0,7	0,10	0,592
10 × 3........	0,0204	2- 4	10-20	0,25	0,08	0,376
10 × 4........	0,0162	3-20	11-40	0,25	0,07	0,237
10 × 5........	0,0129	5-28	15-30	0,15	0,054	0,150
10 × 6........	0,0103	7-40	21- 0	0,10	0,039	0,096
10 × 7........	0,0083	10-10	–	0,082	–	0,062
10 × 8........	0,0067	16-18	–	0,051	–	0,041
10 × 9........	0,0056	24-36	–	0,034	–	0,028
10 × 10........	0,0049	34-30	–	0,024	–	0,022

(*) Les vitesses de chute des sphères théoriques ont été calculées suivant la formule de Stokes en adoptant des coefficients appropriés à nos conditions expérimentales :

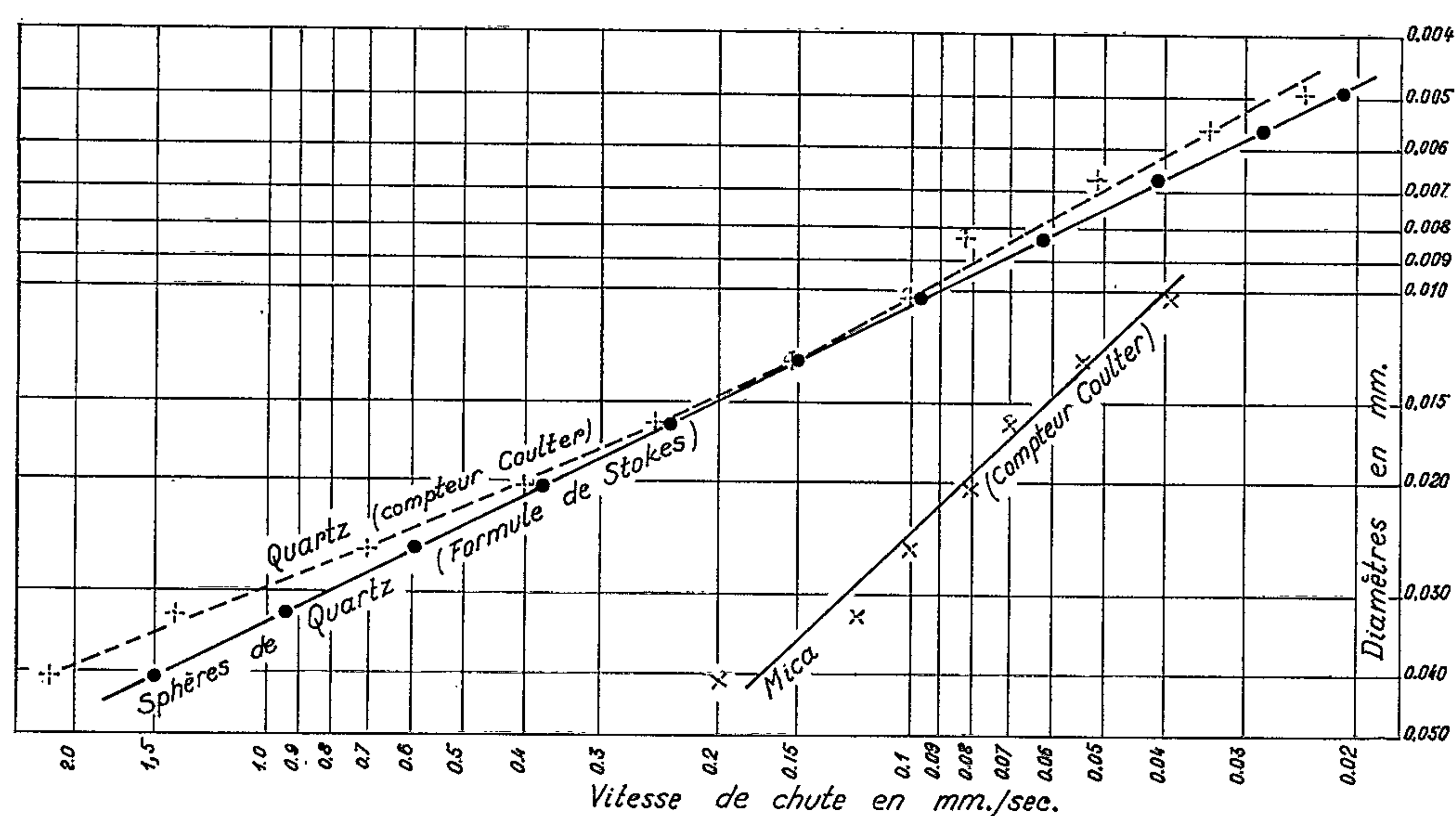
Densité de l'eau à 21°.................. 0,998 } 1,018
Pyrophosphate 20°/₀₀.................. 0,020 }
η = viscosité à 21° = 0,009 84 P.

Ces résultats reportés sur un graphique général montrent :

1° que les vitesses obtenues expérimentalement pour le quartz en fragments anguleux sont, en général, un peu plus élevées que celles des sphères d'après la formule de Stokes. Ceci est attribuable à l'aspiration à travers l'orifice de la sonde qui accélère la fin de la chute des particules.

2° Dans l'état actuel de nos recherches il apparaît qu'il existe pour le quartz, un accord satisfaisant entre la courbe expérimentale et la courbe de Stokes.

3° Les vitesses de chute des particules de mica sont très différentes de celles du quartz, ces résultats confirment celui précédemment obtenu par l'un de nous sur des particules plus volumineuses (L. Berthois, 1962). Il serait prématuré de donner dès à présent une équation de la courbe obtenue, de nouvelles mesures devront la confirmer, mais il apparaît déjà qu'en appliquant la formule de Stokes à la sédimentation des particules lamellaires, on commet une erreur importante qu'il devient indispensable de corriger.



La tendance de la courbe des vitesses de chute du mica, à une convergence vers la courbe de Stokes, réduit les écarts de vitesse, pour les très petits diamètres et montre que, dans l'échantillon étudié, le diamètre décroît relativement plus vite que l'épaisseur; en conséquence, l'aptitude au clivage paraît diminuer dans les très petites particules micacées.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) L. Berthois, *Étude de comportement hydraulique du Mica. Sédimentology*, I, n° 1, mars 1962, p. 40-49.

(*École Nationale supérieure agronomique*
65, *rue de Saint-Brieuc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Paléomagnétisme et âge absolu des séries volcaniques villafranchiennes du Mont-Dore (France)*. Note (*) de MM. **Louis Glangeaud**, **Patrice Dumesnil** et **Marcel Vigneron**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les laves villafranchiennes à paléomagnétisme inverse (âge ≧ 2,15 M. A.) sont contemporaines de la phase Matuyama; celles à paléomagnétisme normal (âge ≧ 1,8 M. A.) sont comparées à celles de l'Olduvai. Relations avec la morphotectonique.

1. *Chronologie volcanique*. — Dans une Note précédente ([1]), nous avons précisé que la série de Quereuilh, d'âge prétiglien, avait été ravinée et déformée avant l'arrivée d'éléments volcaniques et de tufs que nous nommerons « série de Guery ». Ce dernier ensemble est particulièrement difficile à étudier. Aussi, après avoir établi des levers détaillés à grande échelle (1/20 000), avons-nous essayé de séparer les éléments successifs en utilisant des méthodes variées : pétrographie des laves, paléomagnétisme, sédimentologie des tufs, minéraux lourds, palynologie et âge absolu.

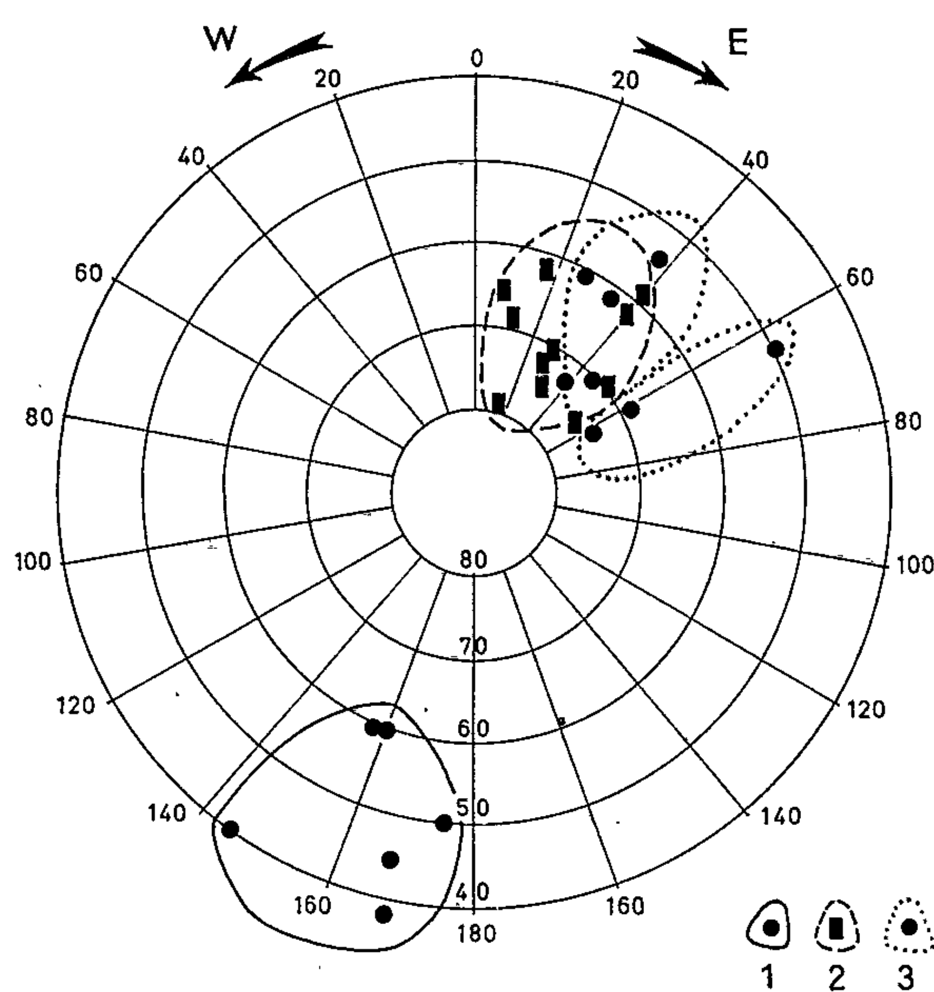
Ces différents travaux où interviennent deux diplômes d'Études supérieures (MM. Manhès et Vigneron), une thèse sur le paléomagnétisme (M. Bobier), une thèse palynologique (Mlle Brun) et une thèse de Physique nucléaire (M. Dumesnil), permettent de distinguer plusieurs niveaux emboîtés dans la série de Quereuilh ([1]). A la série de Guery, caractérisée par son paléomagnétisme inverse, succède une série d'âge quaternaire avec labradorite et basalte à paléomagnétisme normal. Les derniers trachyandésites du Sancy et du Roc de Cuzeau distincts des deux précédents paraissent se placer entre ces deux groupes de laves inverses et normales.

La « série de Guery » à paléomagnétisme inverse, qui fait l'objet de cette Note, est définie le long de deux coupes : l'une entre le lac de Guery et le Puy de la Tache, et l'autre entre le Puy Gros et Lusclade. Dans la première coupe, des labradorites inverses barrent la sortie du lac de Guery. D'autres affleurements de coulées inverses s'observent plus au Sud, le long de la route du Mont-Dore. Elle occupent de petits vallons creusés dans des dépôts lacustres varvés reposant sur la série de Quereuilh qui forme le fond du ruisseau de Guery. Dans la coupe passant par le Puy Gros et Lusclade, on voit de même un étagement de coulées à paléomagnétisme inverse : coulée-dôme de sancyite du Puy Gros (1480 m), coulée d'ordanchite des Courts (1200 m) qui ressemble à celle de l'Aiguiller et enfin coulée inférieure de sancyite (1000 m) située au-dessous du village de Lusclade. Ces coulées sont emboîtées dans la série de Quereuilh.

Le long de la route de Guery, les coulées inverses et les tufs situés audessous sont recouverts par des moraines et alluvions d'âge quaternaire,

typiques, avec cryoturbation datant de la fin du Villafranchien ou postérieures au Villafranchien. Les coulées de basalte et de labradorite normales qui bordent le ruisseau de la Chanoux au Sud du point 1356 et la coulée de doréite normale de la carrière du plateau de Quereuilh reposent sur toutes les séries antérieures ravinées.

2. *Évolution morphotectonique.* — Dans le vallon de Guery, on peut donc reconnaître les phases suivantes : 1° dépôt de la *série de Quereuilh*; 2° affaissement et ravinement de cette série; 3° pendant l'affaissement ou le ravinement, émission de coulées à paléomagnétisme négatif de la



Aimantation rémanente des laves villafranchiennes du Mont-Dore.
1, coulées et dômes villafranchiens inverses de la « série de Guery, de l'Aiguiller et du Massif adventif; 2, coulées normales villafranchiennes des séries terminales du Sancy et de Cuzeau; 3, dykes du volcan du Sancy. Les laves de la Banne d'Ordanche généralement foudroyées et les laves post-villafranchiennes normales ne sont pas figurées.

série de Guery. Ces coulées reposent dans de petits vallons creusés dans des dépôts lacustres à varves appartenant probablement à la même série; 4° remblaiement et éruptions de trachyandésite dans le Massif adventif (Puy Chambon); 5° nouvelle érosion : formation des vallées glaciaires et dernières éruptions de sancyite et doréite; 6° dernière phase éruptive avec labradorite et basalte, et avec petits cônes de projection.

Les dernières éruptions andésitiques, basaltiques et labradoritiques d'âge post-villafranchien paraissent s'étaler sur une durée assez grande ([2]). A la limite du Mont-Dore, le cône du Tartaret intact correspond à une éruption post-glaciaire datant de quelques milliers d'années, tandis que les petits cônes éruptifs situés au voisinage du point 1335 (Aiguiller) et ceux de $\alpha^2 b$ du Sancy ont été détruits par les dernières glaciations.

A la suite de ces événements volcanotectoniques compliqués, ayant duré environ 2 M.A. depuis le début de la série de Guery (phases 2 à 4), on peut observer, *à des altitudes analogues,* des coulées volcaniques appartenant aux trois séries de Quereuilh, de Guery et aux séries quaternaires terminales. Seules les méthodes employées ont permis de les séparer; la série de Quereuilh ayant été déformée, il est difficile de savoir si l'étagement des coulées au Sud du Puy Gros est dû à des affaissements volcanotectoniques ou seulement à un creusement qui serait contemporain de la série de Guery.

La première phase de creusement-remblaiement tiglienne est celle de la vallée Est-Ouest de Guery. Elle paraît comparable aux séries de creusement-remblaiement de l'Artense, au Nord-Ouest du massif du Mont-Dore ([4]) et de la vallée de Champeix, à l'Ouest de ce massif. Dans cette dernière vallée nous avons découvert au sommet du remblaiement un *Rhinoceros etruscus* ([2]). La partie Nord-Sud de la vallée de la Dordogne, en amont du ruisseau de Guery, correspond à une deuxième phase de creusement sans remblaiement. Elle a commencé avec les dernières coulées de sancyite-doréite du Roc de Cuzeau qui ont suivi les premières ébauches de la Dordogne sur le flanc du massif du Sancy (carrière du plateau de Quereuilh).

3. *Paléomagnétisme des laves.* — Les mesures paléomagnétiques établies par M. Vigneron sous la direction de M. Thellier permettent de distinguer trois groupes (*fig.*). Le premier est celui des laves inverses de la formation de Guery, de l'Aiguiller et du Massif adventif. Le deuxième est celui des dykes normaux du Sancy et le troisième celui de coulées normales villafranchiennes des trois massifs du Mont-Dore. Ces trois groupes présentent, semble-t-il, dans l'ensemble une modification progressive des inclinaisons et déclinaisons; mais celle-ci a été interrompue par une inversion rapide qui a pu être enregistrée par un quatrième groupe. En effet, ce dernier, de Durbise et des Monaux, étudié par MM. Bobier et Lepvrier ([7]), n'a pas été figuré ici, car il offre des inclinaisons assez dispersées et des déclinaisons encore plus variables.

4. *Géochronologie absolue.* — Des mesures d'âge absolu permettent d'expliquer cette inversion en plaçant ces systèmes éruptifs dans l'ensemble mondial. En effet, au Centre d'Études nucléaires de Saclay il a été mis au point sous la direction de J. Labeyrie une méthode de détermination d'âge absolu par la technique du potassium-argon activé. Dans cette Note, nous ne pouvons préciser tous les détails de cette méthode difficile qui fait l'objet de la thèse de l'un de nous (P. D.).

L'argon radiogénique 40 est transformé, ici, par un flux de 2.10^{13} neutrons en argon radioactif 41 mesuré avec un scintillateur NaI (T 1) de 10×10 cm et un sélecteur d'amplitude de 400 canaux. On doit tenir compte de la pollution par l'argon atmosphérique qui peut augmenter

l'âge calculé. En tenant compte de ce fait et des corrélations pouvant être établies avec des âges connus, nous prendrons l'âge *inférieur* calculé qui est :

αT^2 normal de Durbise-Monaux, âge $\geqq 1{,}8.10^6$ ans (-0 ou $+0{,}45$);

λ^1 inverse de Guery, âge $\geqq 2{,}15.10^6$ ans (-0 ou $+0{,}45$).

Les résultats ainsi obtenus sont caractéristiques. En effet, ces âges correspondent assez fidèlement à la phase inverse de Matuyama qui a été définie par les travaux de A. Cox et R. Doell (4) comme s'étendant entre 1.10^6 et $2{,}5.10^6$ années. Au milieu de cet ensemble de $1{,}5.10^6$ années apparaît une courte phase normale de 100 000 ans environ, entre 1,8 et $1{,}9.10^6$ ans (4) : c'est la phase d'Olduvai [(5), (6)]. Dans le Tanganyika, elle est datée par les gisements du Zinjanthrope. Elle couperait le Matuyama inverse en deux groupes, inférieur et supérieur. Une telle phase normale, mais instable, expliquerait peut-être les variations rapides et la dispersion des mesures dans les coulées de $T^2\alpha$ du Nord de Cuzeau qui appartiendraient à la phase Olduvai. Il est possible, d'autre part, que la phase inverse comprenne du Matuyama inférieur, entre 1,8 et 1.10^6 années, qui serait représenté ici par les dômes du massif adventif αT^2 et $T^2\alpha$ et notamment par le Pic Chambon à magnétisme inverse.

Une publication ultérieure montrera les relations de ces séries post-tigliennes avec les éruptions antérieures du Mont-Dore d'âge pliocène et miocène.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) L. GLANGEAUD, J. SAUVAGE et F. MANHES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1689.

(2) L. GLANGEAUD, *Notice de la carte géologique de Clermont-Ferrand au* 80 000e (3e éd.) (Serv. Carte géol. Fr., 1940) et *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 13, 1943, p. 419.

(3) L. GLANGEAUD, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 473.

(4) A. COX et R. R. DOELL, *Bull. of the Seismological Society of America*, 54, no 6, Part B, 1964, p. 2243.

(5) VON G. H. R. KOENINGSWALD, *Nature*, Long., 194, 1962, p. 611.

(6) K. P. LEAKEY, *Nature*, Long., 194, 1962, p. 610.

(7) C. BOBIER et C. LEPVRIER, 88e *Congr. Nat. Soc. Savantes*, Clermont-Ferrand, 1963.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay*
et *Laboratoire de Géologie dynamique*,
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

MÉTALLOGÉNIE. — *La brèche sédimentaire plombo-zincifère du récif triasique de la Terza Piccola (Mine de Salafossa, Alpes orientales, Italie).* Note (*) de MM. **Francis Espourteille, François Foglierini** et **Philippe Lagny**, transmise par M. Marcel Roubault.

Le gisement plombo-zincifère de Salafossa (Alpes carniques occidentales, Italie) est une brèche sédimentaire minéralisée formée le long d'un ancien récif, en contrebas du talus. Ce récif, édifié durant le Trias moyen (Anisien et Ladinien), est situé en bordure d'une zone de haut fond individualisée dès le Permien.

Le gisement de Salafossa dans les Alpes carniques occidentales est situé, comme beaucoup de gisements plombo-zincifères des Alpes orientales, dans les formations du Trias moyen. La minéralisation se répartit à la périphérie d'un massif dolomitique culminant au mont Terza Piccola : l'essentiel en a été reconnu sur le flanc Nord-Ouest, c'est là que se trouve la mine de Salafossa, mais des indices existent également à son extrémité Sud-Ouest et sur son flanc Sud-Est (*fig.* 1). Ce gisement, jusqu'à présent, était considéré comme une brèche tectonique cimentée par une minéralisation hydrothermale [2]. Un certain nombre de faits nouveaux conduisent à proposer une interprétation différente.

Rappel des données et interprétation antérieures [2]. — Le massif dolomitique de la Terza Piccola est un ancien édifice récifal. L'examen des rapports entre le récif et les formations hétéropiques qui l'enchâssent vers le Sud et le Sud-Est, permet de préciser que la croissance de cet édifice a commencé à l'Anisien et s'est poursuivie durant tout le Ladinien. Au Nord-Ouest, ce massif repose sur le socle paléozoïque par l'intermédiaire d'une mince semelle de Permien et de Werfénien.

Du point de vue structural, les dolomies de la Terza Piccola ont été interprétées comme l'extrémité occidentale d'un synclinal à large rayon de courbure, en contact anormal sur un anticlinal formé par la réapparition du socle primaire. Il s'agit d'une faille plongeant à 45° vers le Sud-Est, au-dessus de laquelle les dolomies, légèrement rebroussées, dessinent l'amorce d'un anticlinal. Actuellement parallèles à ce contact, les couches du Permien et du Werfénien se sont trouvées engagées et laminées entre le socle et le massif dolomitique durant la formation de cette faille.

La minéralisation, localisée au-dessus de cet accident en un amas stratoïde de type « mantos », imprègne un niveau particulier de dolomies sombres bréchiques. Au cours des mouvements tectoniques, ce niveau s'est « comporté comme une zone de friction » dans la zone de courbure anticlinale définie plus haut; fracturé il est ainsi devenu particulièrement apte à recueillir les solutions minéralisées hydrothermales montées le long du contact anormal.

Exposé des acquisitions nouvelles. — De nouvelles observations montrent que le contact anormal se réduit tout au plus à une légère disharmonie entre les dolomies et leur substratum. Le « laminage » des couches permo-werféniennes correspond en réalité à une *importante réduction d'épaisseur des formations anté-anisiennes.* Ainsi le Werfénien manque totalement à l'aplomb des travaux miniers, tandis que l'ensemble du Permien ne dépasse guère une vingtaine de mètres.

Cette réduction d'épaisseur des formations anté-anisiennes, déjà signalée par G. Geyer en 1902 ([3]), se manifeste dans le prolongement d'un élément structural remarquable : la « *jonction cadorine* » ([4]), importante structure positive formée par la coalescence de plusieurs axes anticlinaux se déployant en éventail vers l'Ouest à partir de San-Stefano-di-Cadore.

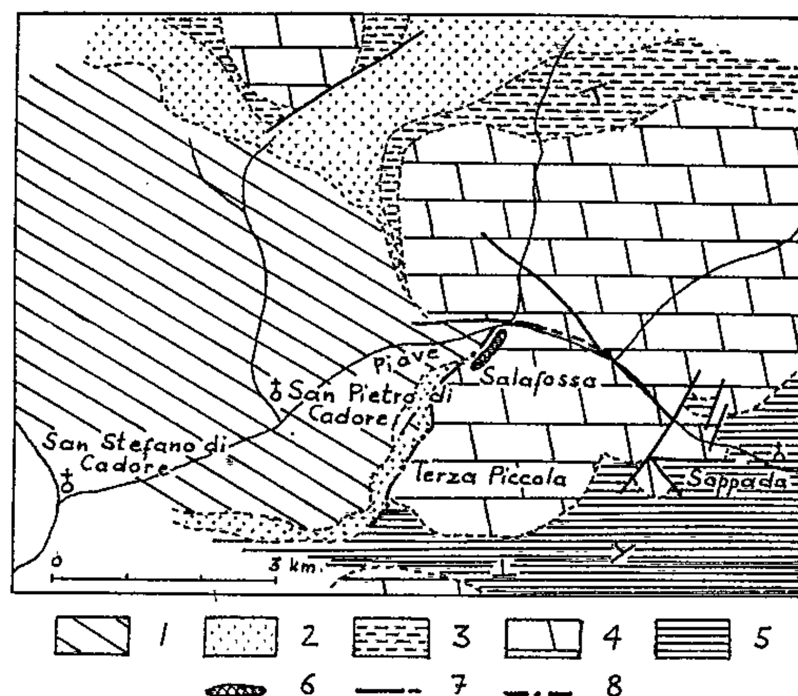


Fig. 1.

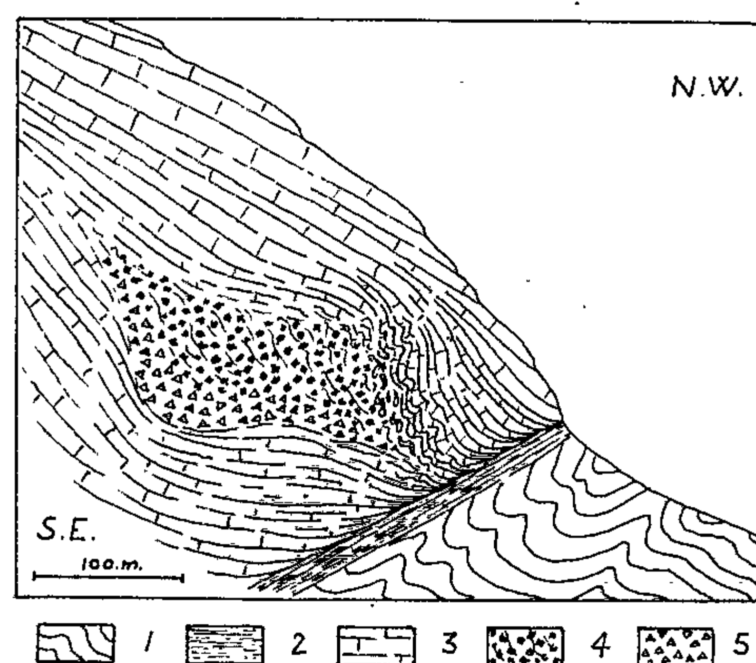


Fig. 2.

Fig. 1. — Croquis géologique d'après la carte au 1/100 000 de R. Selli ([1]).
1, Socle primaire; 2, Permien; 3, Werfénien; 4, Trias moyen récifal; 5, faciès hétéropiques du Trias moyen; 6, localisation de la brèche sédimentaire minéralisée; 7, failles; 8, emplacement du pseudo-contact anormal.

Fig. 2. — Coupe schématique de la brèche minéralisée au flanc du talus récifal.
1, socle primaire; 2, Permien; 3, dolomies à intercalations bréchiques de la zone corticale du récif; 4, brèche cimentée par les sulfures; 5, brèche stérile à ciment de dolomie spathique blanche.

Cet élément structural permet la réapparition du socle primaire en une sorte de large boutonnière (*fig.* 1). Sur sa bordure orientale, le biseautage du Permien et la lacune du Werfénien dans la zone de Salafossa indiquent une individualisation précoce de cette structure héritée de l'orogenèse hercynienne. Dès le Permien elle semble avoir joué le rôle d'un haut fond; à sa périphérie s'édifient, à partir de l'Anisien, une série d'appareils récifaux et en particulier celui de la Terza Piccola qui renferme la minéralisation.

La structure de ce massif peut être ainsi schématisée : autour d'un noyau de dolomies massives, correspondant au cœur du récif, s'ordonnent une série d'enveloppes concentriques [Uebergüss-Schichten de Mojsi-

sovies [5])]. Ces enveloppes, constituées de dolomies assez claires en couches irrégulières, comportent de nombreuses intercalations bréchiques. En outre, les bancs dolomitiques sont fréquemment perturbés par des phénomènes de slumping [6].

Ces sédiments correspondent aux dépôts *instables du talus récifal* et traduisent les stades successifs de son accroissement. Particulièrement développés sur le flanc Nord-Ouest de la Terza Piccola, ils plongent suivant un angle moyen de 30 à 40° vers l'extérieur du massif et reposent ainsi en discordance sur le Permien dont les couches s'enfoncent en direction opposée avec un pendage de 20 à 30°. *L'origine de cette discordance, qui s'atténue dans la zone de contact avec le Permien, est imputable au mode de croissance du récif.*

Le gisement plombo-zincifère s'insère dans la zone corticale ainsi définie (*fig.* 2). La minéralisation est concentrée en un *énorme cordon de brèches interstratifié* dans les « enveloppes » du talus récifal. Orienté Nord-Est — Sud-Ouest suivant l'allongement du talus, ce cordon de brèches est situé entre 20 et 100 m environ au-dessus du contact avec le Permien. Ses dimensions approximatives sont les suivantes : 650 m de longueur reconnue, 100 à 150 m de largeur, 50 à 100 m de hauteur.

La brèche minéralisée présente une texture tout à fait comparable à celle des intercalations bréchiques banales du talus. Elle est constituée de fragments hétérogènes non classés de dolomies assez foncées, et comporte fréquemment des morceaux de sulfures remaniés. Elle est cimentée par des sulfures associés en textures rubanées (blende dominante, marcasite, pyrite, galène); de la dolomie spathique blanche diagénétique les accompagne, remplissant le centre des cavités.

Dans sa partie inférieure et vers l'intérieur du massif, cette brèche minéralisée passe progressivement à une brèche stérile cimentée par la seule dolomie spathique blanche. Elle repose sur des dolomies rubanées sombres à intercalations bréchiques. Vers l'extérieur du massif, le cordon s'emboutit dans un « matelas » de ces mêmes dolomies rubanées, bréchifiées et violemment plissotées à son contact. L'ensemble est surmonté par une couverture de dolomies relativement foncées, intercalées de brèches, puis par des dolomies plus claires comportant toujours des passages bréchiques.

Conclusion. — Il n'existe pas de contact anormal entre le Trias moyen et son substratum. Quant à la courbure anticlinale des dolomies au-dessus de ce contact, considérée comme une zone d'extension favorable à une bréchification syntectonique, elle correspond en réalité à l'expression géométrique du talus récifal. Nous n'avons relevé aucune discontinuité notable entre la brèche minéralisée et son contexte géologique. Sa nature et ses relations spatiales avec les sédiments qui l'encadrent, indiquent qu'elle résulte de l'exacerbation momentanée de phénomènes sédimentaires caractéristiques du talus récifal (glissements et bréchifications syn-sédimentaires).

Ainsi, le gisement de Salafossa, dont nous avons entrepris l'étude détaillée, apparaît d'ores et déjà comme une variante du type « *brèche sédimentaire de glissement sur les pentes d'un talus sous-marin* », type déjà illustré en particulier par les gisements du Missouri Sud-Est (7) et de Figeac (8). Comme dans le cas de ces gisements la minéralisation coïncide avec une zone de réduction d'épaisseur traduisant la présence d'un *ancien haut fond*.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) R. SELLI, *Giorn. di Geol.*, 30, 1962, carte hors texte.

(2) D. DI COLBERTALDO et G. FRANCESCHETTI, *XXIe Congr. Géol. int.*, Copenhague, 16, 1960, p. 126-137.

(3) G. GEYER, *Erlaüt. Zur geol. Karte des Oester. Ungar. Mo., SW, Gruppe* 70, *Sillian und San Stefano del Comelico*, Vienne, 1902.

(4) P. LEONARDI, *Rev. Géogr.*, Lyon, 25, n° 1, 1950, p. 49-50.

(5) E. VON MOJSISOVICS, *Die Dolomitriffe von Südtirol und Venetien*, Vienne, 1879, p. 160-187.

(6) Ce sont des phénomènes d'écoulement d'un sédiment encore boueux, le long d'une pente sous-marine, qui produisent des replis complexes caractéristiques.

(7) F. G. SNYDER et J. W. ODELL, *Bull. geol. Soc. Amer.*, 69, 1958, p. 899-926.

(8) PH. LAUNEY et R. LEENHARDT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1, n° 5, 1959, p. 467-484.

(F. E. et F. F. : *Service géologique de la Société Minière et Métallurgique Penarroya, 12, place Vendôme, Paris, 1er*;
Ph. L. : *Laboratoire des Sciences de la Terre, École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Les teneurs des sédiments en carbonate de calcium dans les lagons de Maupihaa et de Bora-Bora (îles de la Société).* Note (*) de MM. **André Guilcher, Léopold Berthois, François Doumenge** et **Alain Michel**, présentée par M. André Gougenheim.

Les sédiments des lagons et des plages de Bora-Bora, ensemble récifal à île centrale volcanique et récif-barrière, sont presque aussi exclusivement calcaires que ceux de l'atoll voisin de Maupihaa.

Poursuivant des recherches (1) sur l'influence des îles centrales non coralliennes sur la sédimentation de leurs lagons circonscrits par des récifs-barrières, nous avons déterminé la fraction soluble de 51 échantillons répartis très également dans le lagon de Bora-Bora (îles de la Société), et, pour comparaison, de 75 échantillons prélevés dans le lagon de l'atoll de Maupihaa, ou Mopelia, dans le même archipel. Dans le cas d'îles centrales non calcaires, on peut penser en effet que la fraction soluble, qui représente en fait la teneur en carbonate de calcium, constitue les apports organogènes (Foraminifères, débris d'algues calcaires, sables coralliens provenant surtout du broutage des récifs par les poissons, etc.), et que la fraction insoluble est formée d'apports terrigènes (et éventuellement de tests d'organismes siliceux, en principe peu répandus dans ce milieu).

Rappelons brièvement nos résultats antérieurs. Dans le lagon de Mayotte (Comores), la teneur en carbonate de calcium est de 98 à 100 % dans les parties médianes et externes du lagon; elle n'est inférieure à 90 % que sur une bande interne, proche de l'île, large de 5 km au maximum et souvent très inférieure à ce chiffre. Dans le lagon Sud de Nouvelle-Calédonie, la teneur est partout égale ou supérieure à 87 %. Dans le lagon Est de la même île, aux environs de Tuo, l'influence des terres est nettement plus forte : l'aire des teneurs inférieures à 50 % dessine une avancée d'environ 9 km vers l'extérieur.

Les analyses à Bora-Bora et à Maupihaa ont été faites avec un soin particulier. Dans chaque échantillon, sur un premier prélèvement de 25 à 100 g, dont le poids dépendait de l'hétérogénéité granulométrique, et qui a été finement broyé et mélangé, a été effectué un prélèvement définitif de 5 g pour attaque à l'acide chlorhydrique.

A l'atoll de Maupihaa, le pourcentage de la fraction soluble est de 100 % en 62 échantillons. Dans les 13 autres, il est compris entre 99,33 et 99,99 %. Et encore, les éléments non calcaires sont-ils à peu près

uniquement des débris d'organismes siliceux, spicules de spongiaires et diatomées, avec de loin en loin des poussières minérales extrêmement rares. Ainsi, comme on pouvait s'y attendre, ce milieu insulaire corallien, dans lequel le socle précorallien n'est pas en affleurement, n'est pratiquement constitué que de calcaire organogène en toutes ses parties (lagon, et couronne récifale périphérique).

A Bora-Bora, où s'élève au centre du lagon une montagne basaltique de 727 m de haut, le pourcentage de la fraction soluble est compris, selon les échantillons, entre 98,11 et 100 %. La teneur en carbonate de calcium est donc légèrement moins forte qu'à Maupihaa; certains résidus insolubles sont presque exclusivement formés de minéraux, d'autres contiennent aussi des débris d'organismes siliceux (surtout de spongiaires); mais ce qui est remarquable, c'est que la prédominance des éléments calcaires reste écrasante, non seulement dans le lagon proprement dit, mais même sur des plages de l'île volcanique centrale, puisque les quatre échantillons prélevés en cette situation titrent 98,28, 99,68, 98,32 et 99,18 %. La sédimentation à Bora-Bora se comporte presque comme dans un atoll. Pourtant, Bora-Bora reçoit des précipitations très abondantes : en moyenne 1951-1962, sa station météorologique a enregistré 1962 mm par an, répartis sur 197 jours. On eût pu s'attendre à des apports sédimentaires plus importants au lagon par ruissellement. C'est que les roches volcaniques de Bora-Bora sont très perméables. Il n'y a qu'un seul petit cours d'eau, celui de Faanui, encore n'est-il que temporaire; en dehors de son bassin, les précipitations s'infiltrent.

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus antérieurement à Mayotte et en Nouvelle-Calédonie, on peut dire que l'influence des îles centrales sur les lagons des récifs-barrières est très variable : insignifiante à Bora-Bora, faible à Mayotte, très faible dans le lagon sud de la Nouvelle-Calédonie, assez forte dans le lagon de Tuo à l'Est de la Nouvelle-Calédonie. Des facteurs divers conditionnent ces contrastes : précipitations, perméabilité des roches, profondeur des sols sur celles-ci, étendue des bassins versants par rapport au périmètre des lagons auxquels ils aboutissent, distance entre les points de prélèvement et l'île centrale. Ainsi, la forte influence des terres dans le lagon de Tuo correspond à de fortes précipitations sur un bassin versant peu perméable, et auquel le lagon est adossé tout du long, tandis que le lagon Sud de Nouvelle-Calédonie, qui s'avance en pointe vers le large, est beaucoup plus exclusivement calcaire parce que le bassin versant ne le touche que sur une faible longueur et est affecté par des précipitations moindres. Mais, dans l'ensemble, l'influence des îles centrales est plus faible qu'on eût pu croire.

Des recherches comparatives de ce genre n'avaient pas jusqu'ici été faites à notre connaissance. Nous complétons actuellement nos investi-

gations par l'étude de sédiments prélevés en 1965 dans le lagon de Tahiti, dans lequel, à première vue, les conditions doivent être sensiblement différentes de celles de Bora-Bora.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) A. Guilcher, *Bull. Ass. Géogr. Fr.*, nos 314-315, mai-juin 1963, p. 2-15; A. Guilcher, L. Berthois, Y. Le Calvez, R. Battistini et A. Crosnier, *Les récifs coralliens et le lagon de l'île Mayotte* (*Archipel des Comores*), O.R.S.T.O.M., 1965, 210 pages; A. Guilcher, *Récifs du Sud et récifs de Tuo, Nouvelle-Calédonie*, Exp. Fr. Récifs Nouv. Cal., Mission Singer-Polignac, 1, 1965, p. 133-240.

(*Institut de Géographie de l'Université de Paris,
191, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Influence de l'orientation d'un dipôle émetteur satellisé sur l'enregistrement au sol de l'effet Faraday.* Note (*) de MM. **François Bertin** et **Jacques Papet-Lepine**, présentée par M. Henri Moureu.

On montre l'influence de l'orientation d'un dipôle d'émission radioélectrique placé à bord d'un satellite sur l'enregistrement au sol de l'effet Faraday produit par l'ionosphère. On donne ensuite un exemple numérique montrant l'importance de ce phénomène.

On sait que le vecteur électrique émis par un dipôle de direction fixe dans l'espace subit, du fait de la biréfringence de l'ionosphère, une rotation angulaire (appelée rotation Faraday) qui dépend de la densité électronique intégrée le long du parcours de l'onde, de l'intensité du champ

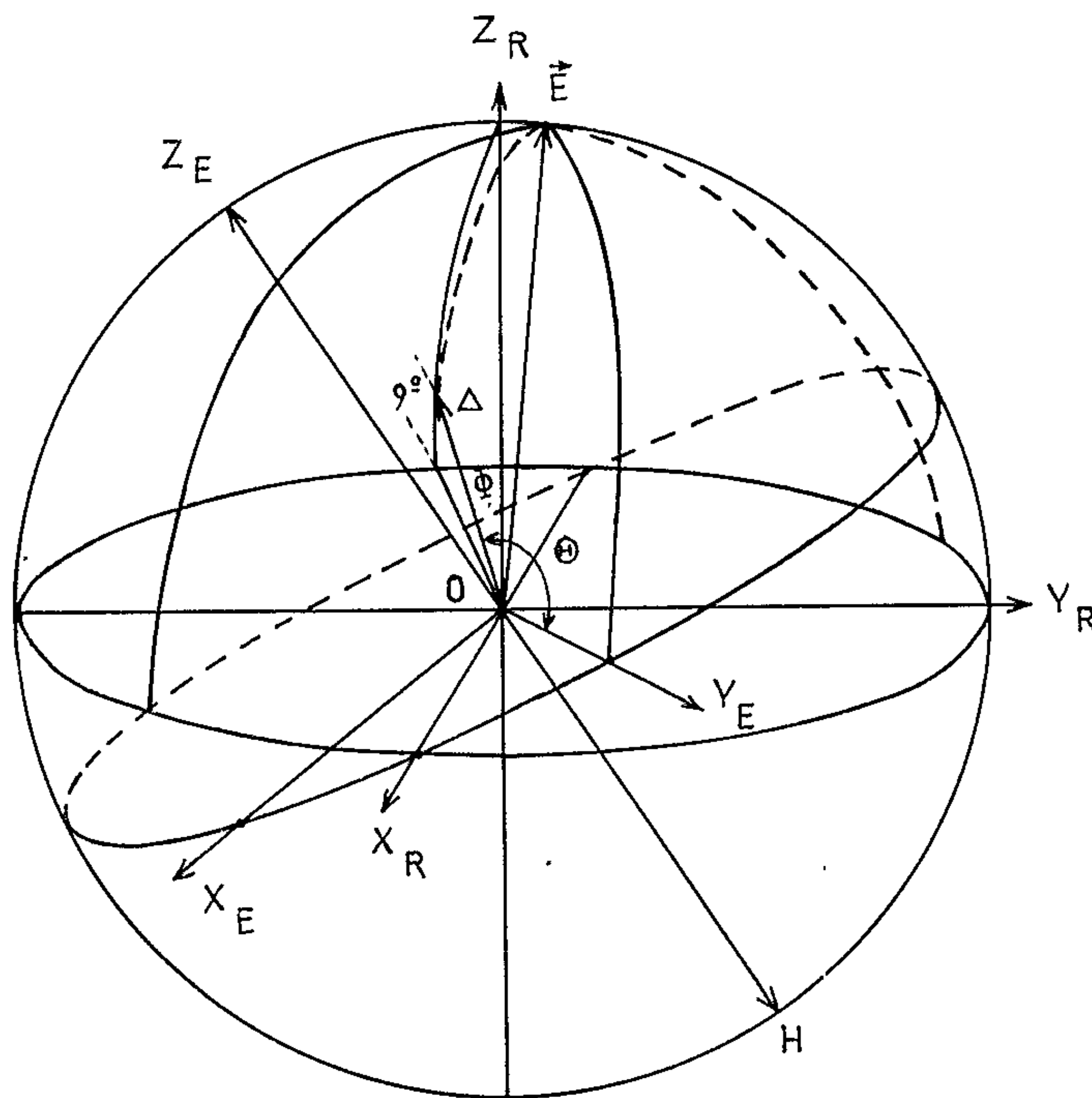


Fig. 1. — Satellite *Explorer* 22.
Révolution n° 86 du 16 octobre 1964. Station d'observation : Val-Joyeux. Azimut : 249°.
Élévation : 9°. Temps : 11,13 mn après passage à l'équateur.

géomagnétique et de l'angle θ entre ce champ et la direction de propagation. Si la réception a lieu sur un autre dipôle, l'enregistrement de l'effet Faraday se traduira par une succession de maximums et de zéros, telle qu'entre deux zéros, la différence des rotations angulaires soit exactement égale à π. Connaissant la valeur du champ géomagnétique et de l'angle θ, cette mesure permet d'évaluer le contenu total d'électrons entre l'observateur

et le satellite. Pour que le calcul du contenu total soit précis, il faut être sûr que la rotation mesurée soit uniquement due à l'effet Faraday à l'exclusion de toute autre rotation. S'il s'agit d'un satellite stabilisé ne présentant pas de vitesse de roulis, il n'y aura pas de rotation parasite du vecteur électrique, engendrée par la rotation de l'antenne dans son plan. Il reste cependant une rotation parasite du vecteur électrique due uniquement au déplacement du satellite par rapport à l'observateur; cette rotation peut être importante et il est indispensable de la calculer.

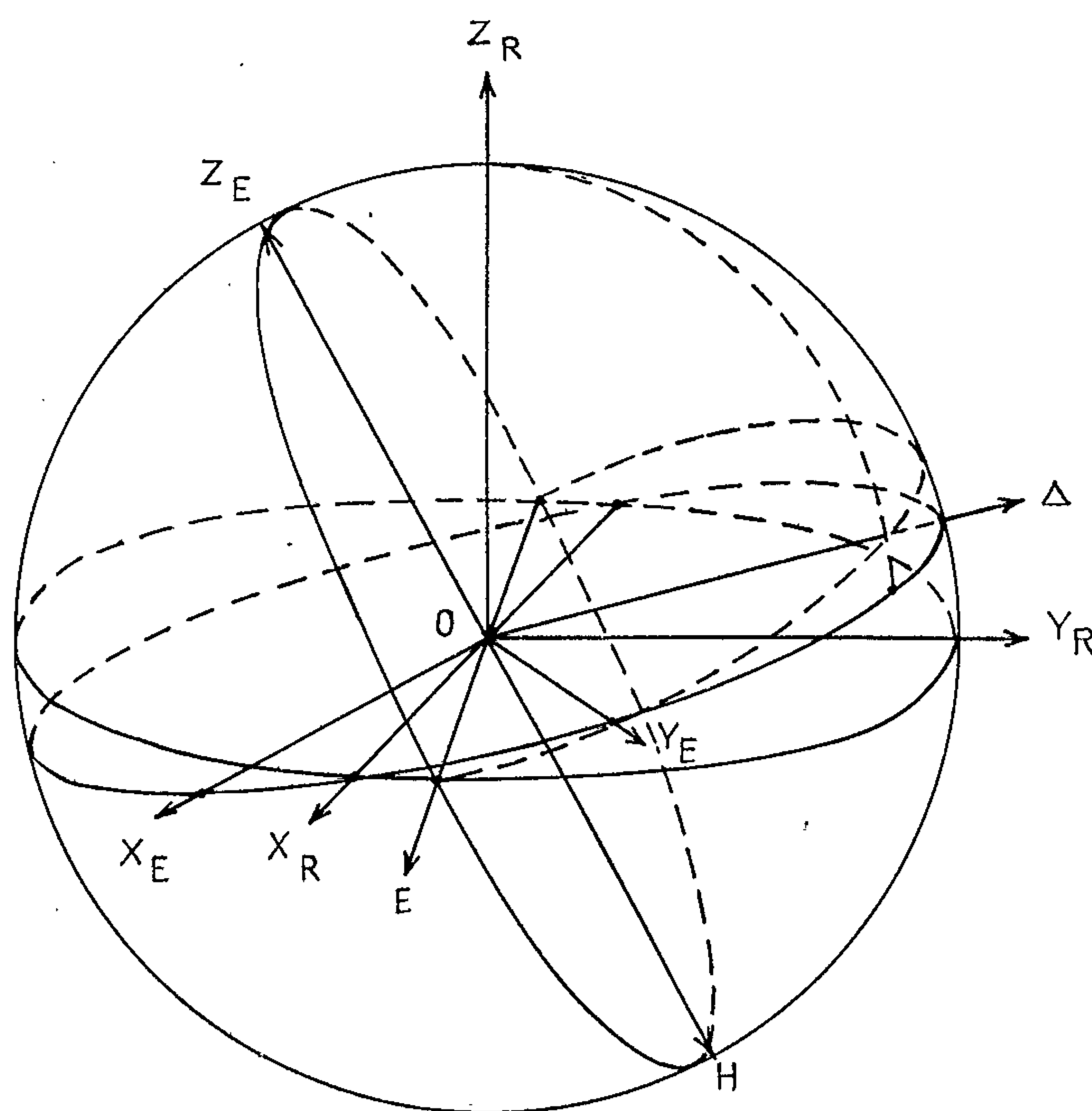


Fig. 2. — Satellite *Explorer*. 22.
Révolution n° 86 du 16 octobre 1964. Station d'observation : Val-Joyeux. Azimut : 347°
Élévation : 12,2°. Temps : 20,27 mn après passage à l'équateur.

Pour ce faire, on définit tout d'abord (*fig.* 1 et 2) un trièdre (X_E, Y_E, Z_E) lié au satellite, le dipôle émetteur étant placé sur l'axe Y_E. Si le satellite tourne sur lui-même, le dipôle doit balayer le plan ($X_E Y_E$). Au sol, on définit un trièdre (O, X_R, Y_R, Z_R), où l'axe Z_R est vertical, l'axe X_R qui supporte le dipôle de réception est dirigé vers l'Est magnétique, tandis que l'axe Y_R est dirigé vers le Nord magnétique. Soit Δ la direction de propagation de l'onde émise. Si le dipôle émetteur balaye le plan ($Y_E X_E$), le vecteur E au sol décrit une ellipse située dans un plan perpendiculaire à l'axe Δ passant par le point O. Amenons en O l'origine du trièdre (X_E, Y_E, Z_E) et appelons Φ l'angle entre les axes Δ et Z_E et Θ l'angle entre les axes Δ et Y_E. L'angle Φ est connu dans le cas d'un satellite possédant un aimant permanent qui maintient son axe de symétrie dans la direction du champ

géomagnétique. En revanche, l'angle Θ est inconnu. Quoiqu'il en soit, du fait du déplacement du satellite les angles Θ et Φ vont varier en fonction du temps. Dans ces conditions, à la rotation naturelle du vecteur électrique due à l'effet Faraday va s'ajouter une rotation artificielle due au déplacement du satellite. La conséquence pratique, qui découle de cette rotation artificielle est la suivante : le zéro mesuré sur l'enregistrement ne correspond pas au zéro réel dû uniquement à l'effet Faraday. Il s'agit donc de calculer la rotation apparente du vecteur électrique engendrée par le déplacement du satellite par rapport à l'observateur.

Les figures 1 et 2 représentent, à titre d'exemple, le résultat d'un calcul effectué pour la révolution n° 86 du satellite *Explorer* 22, observée le 16 octobre 1964 à la Station du Val-Joyeux. Ce satellite possède un axe de symétrie, stabilisé, qui est placé suivant le champ géomagnétique; son antenne d'émission, située dans un plan de section droite, est fixe dans celui-ci, ce qui implique une vitesse de roulis nulle. L'antenne d'émission est supposée faire un angle de 40° avec l'axe X_R, dans son plan de section droite. On constate tout d'abord, qu'entre le début et la fin d'un passage durant 9 mn, la direction du champ géomagnétique (qui donne la direction de l'axe de symétrie du satellite) varie de 26°, ce qui entraînerait dans le cas le plus défavorable $(\widehat{X_R O Y_E} = 90°)$ une variation de 26° de la direction de l'antenne d'émission. Dans le cas calculé avec $\widehat{X_R O Y_E} = 40°$, on trouve une variation de 9° de l'antenne. On constate d'autre part que le vecteur électrique varie de 89° en 5 mn et 72/100. L'erreur sur la mesure du contenu total d'électrons qu'on ferait, si on ne tenait pas compte de cette rotation parasite, serait, dans cet exemple précis, de l'ordre de 15 %, et dans le cas le plus défavorable de l'ordre de 40 %. Bien que cette erreur introduite puisse avoir une influence toute relative sur des résultats statistiques, il n'en serait pas de même pour des mesures précises ou portant sur une révolution déterminée ce qui montre l'importance de la connaissance aussi exacte que possible qu'on doit avoir de l'attitude des satellites ionosphériques.

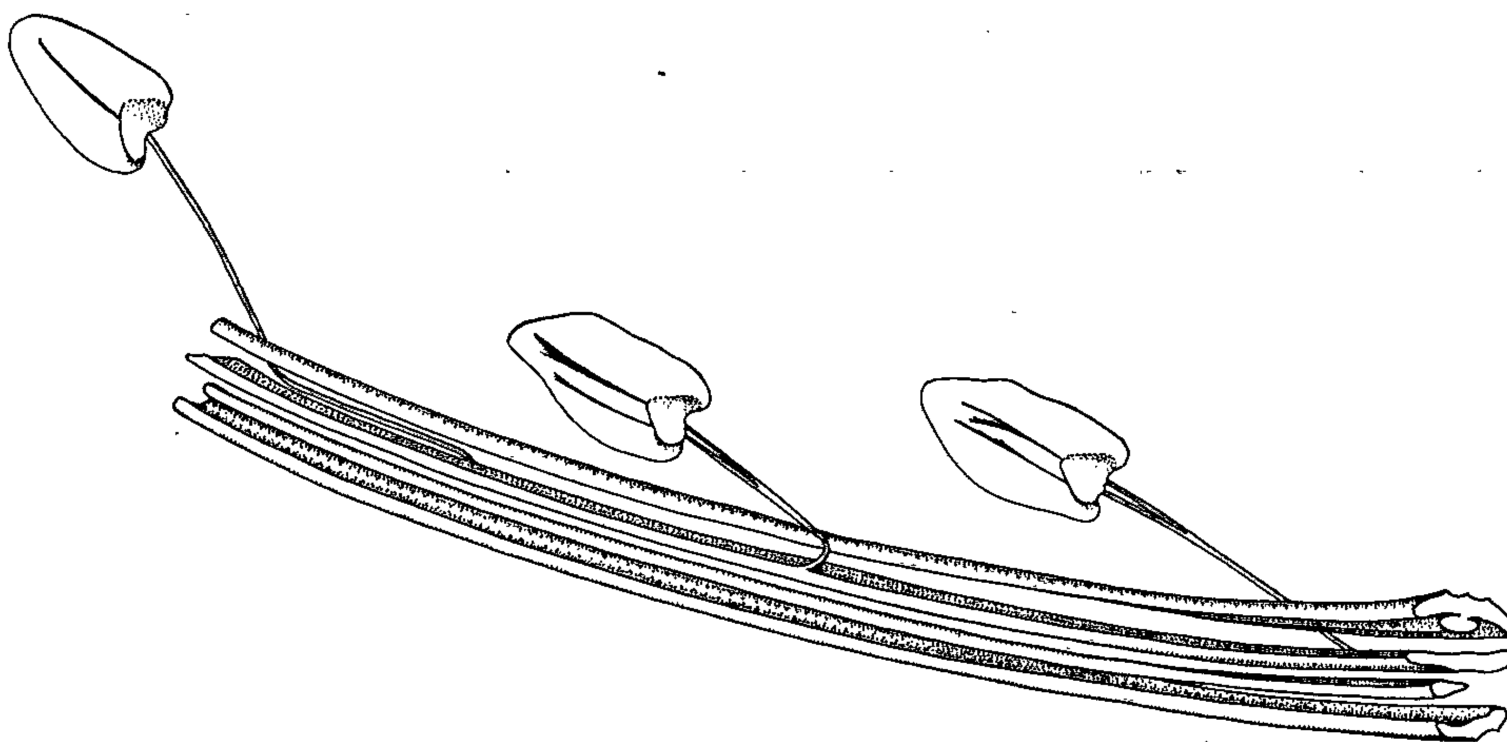
(*) Séance du 29 novembre 1965.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère,*
1, *quai Branly, Paris,* 7e.)

BOTANIQUE. — *Les notions de microphylle et de mégaphylle et leur signification phylogénétique.* Note (*) de M. **Louis Grambast** et Mlle **Suzanne Rosello**, transmise par M. Louis Emberger.

La ramification fréquente de la nervure foliaire, mise en évidence ici chez *Selaginella willdenowii* Baker, mais beaucoup plus commune chez les formes microphyllées fossiles, suggère que la plupart des microphylles semble provenir, comme les mégaphylles, de la foliarisation d'un système d'axes. Malgré cette similitude d'origine les vraies mégaphylles, avec production de brèches, demeurent le caractère essentiel de l'embranchement des Ptérophytes, d'où l'importance phylogénétique des deux grands types de structure foliaire.

Chez les Sélaginelles, végétaux typiquement microphyllés (1), la nervation foliaire est réputée constamment simple. Nous avons cependant eu l'occasion d'observer sur des matériaux d'origines variées (2) de *Selaginella*



Selaginella willdenowii Baker.
Vascularisation d'un fragment de tige tristélique portant des feuilles à deux nervures.

willdenowii Baker que, dans cette espèce, les feuilles présentent très fréquemment deux, parfois trois nervures, elles-mêmes simples ou occasionnellement ramifiées (*Pl.* I).

Ces divisions de la trace, de nature dichotomique, prennent naissance dans le cortex de la tige, les branches ainsi formées se poursuivant dans le limbe (*Pl.* II et *fig.* du texte).

Le détail de ce phénomène, le mode d'émission des traces et l'anatomie de la tige de cette espèce sont décrits par ailleurs (3).

Un tel exemple de microphylle à vascularisation ramifiée est tout à fait exceptionnel dans la nature actuelle. Il est intéressant de le rapprocher de ceux, beaucoup plus nombreux, qu'offrent les formes anciennes.

A cet égard diverses Sphénophytes (Hyéniales, Sphénophyllales, *Archæocalamites*) surtout, sont remarquables par l'importance des divisions pouvant comporter plusieurs dichotomies et affecter le limbe.

Certaines Lycophytes, par ailleurs, peuvent être citées, telles que *Protolepidodendron* Krejci, *Duisbergia* Kräus. et Weyl., *Sigillaria scutellata* Brongn.

Aussi n'est-il pas impossible de considérer que les feuilles à nervures dichotomisées, observées chez *S. willdenowii*, peuvent correspondre à une réminiscence d'un état primitif.

De ces faits il résulte que, si la structure microphylle à nervure simple a pu être produite directement par émergence — l'ébauche de trace que présente *Asteroxylon* semble le montrer — elle peut, comme on l'a souvent admis depuis Lignier ([4]), provenir aussi de la réduction d'un système caulinaire ramifié.

Les mégaphylles ([1]) correspondent également à un complexe caulinaire foliarisé. Chez elles, de même, des condensations ont pu intervenir et conduire à la nervure simple que possède la majorité des Coniférales en particulier.

On constate donc une grande similitude d'origine entre les mégaphylles et la plupart des microphylles et, comme Stewart ([5]) le note, il n'y a pas, entre les deux types, de différence fondamentale de nature.

Par ailleurs si les mégaphylles sont essentiellement caractérisées par le fait que l'émission de leur vascularisation provoque une brèche dans la stèle, les exceptions, cependant, sont notables. Il s'agit de types qui sont soit protostéliques (nombreuses Fougères primitives, quelques Ptéridospermales), soit polystéliques, ou plus précisément polyprotostéliques (Cladoxylales, Médullosacées) et donc trop peu évolués pour permettre l'expression de ce caractère.

On peut également citer des structures purement siphonostéliques, sans brèches, (*Itopsidema vancleavei* Daugh. [([6]), ([7])], *Osmundites dunlopi* Kidst., *Platyzoma*) assurant le passage entre les formes primitives protostéliques et les types solénostéliques d'abord, puis ceux, plus évolués

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Selaginella willdenowii Baker.

Fig. 1 à 4. — Exemples de feuilles à deux nervures (G × 30).

Fig. 5. — Coupe transversale d'une feuille à deux nervures à la base du limbe (G × 200).

Fig. 6. — Id. dans la partie médiane du limbe (G × 280).

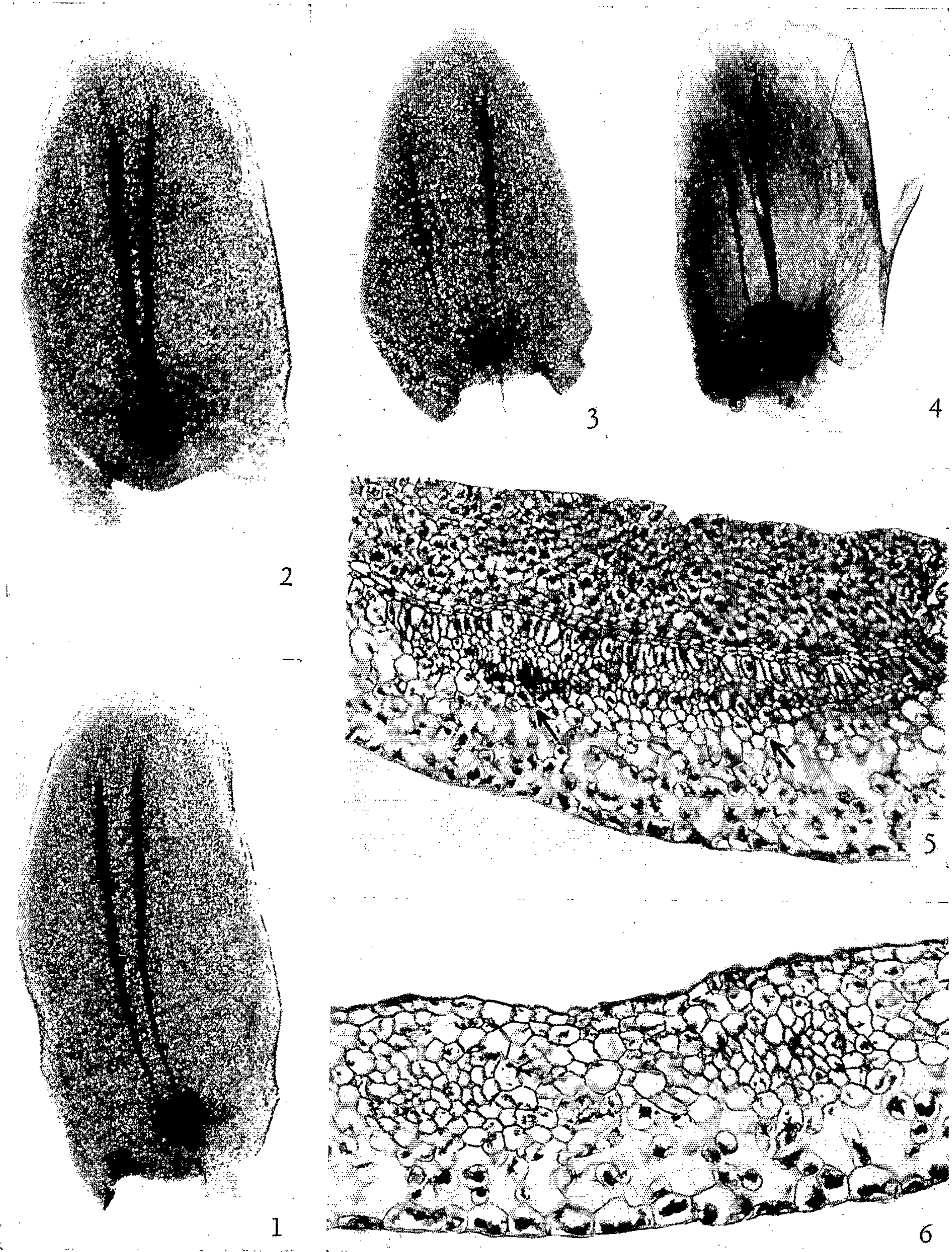
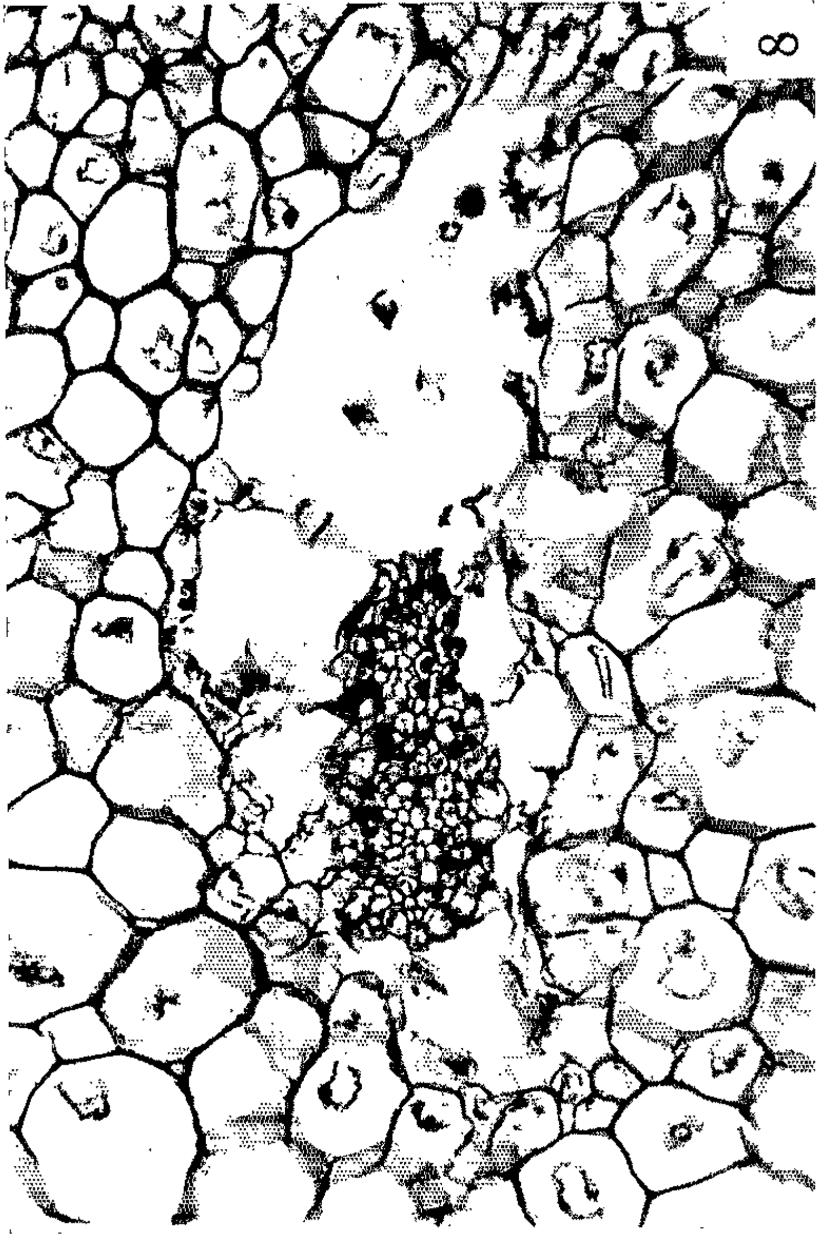
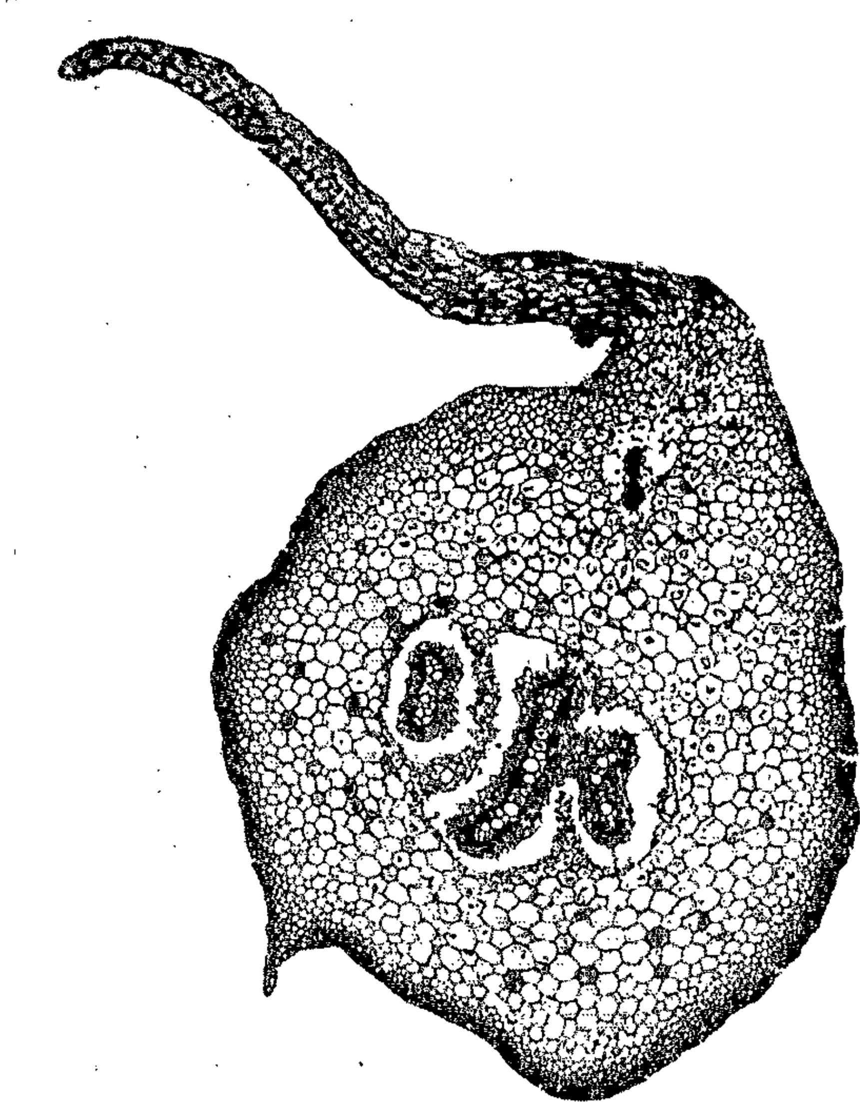
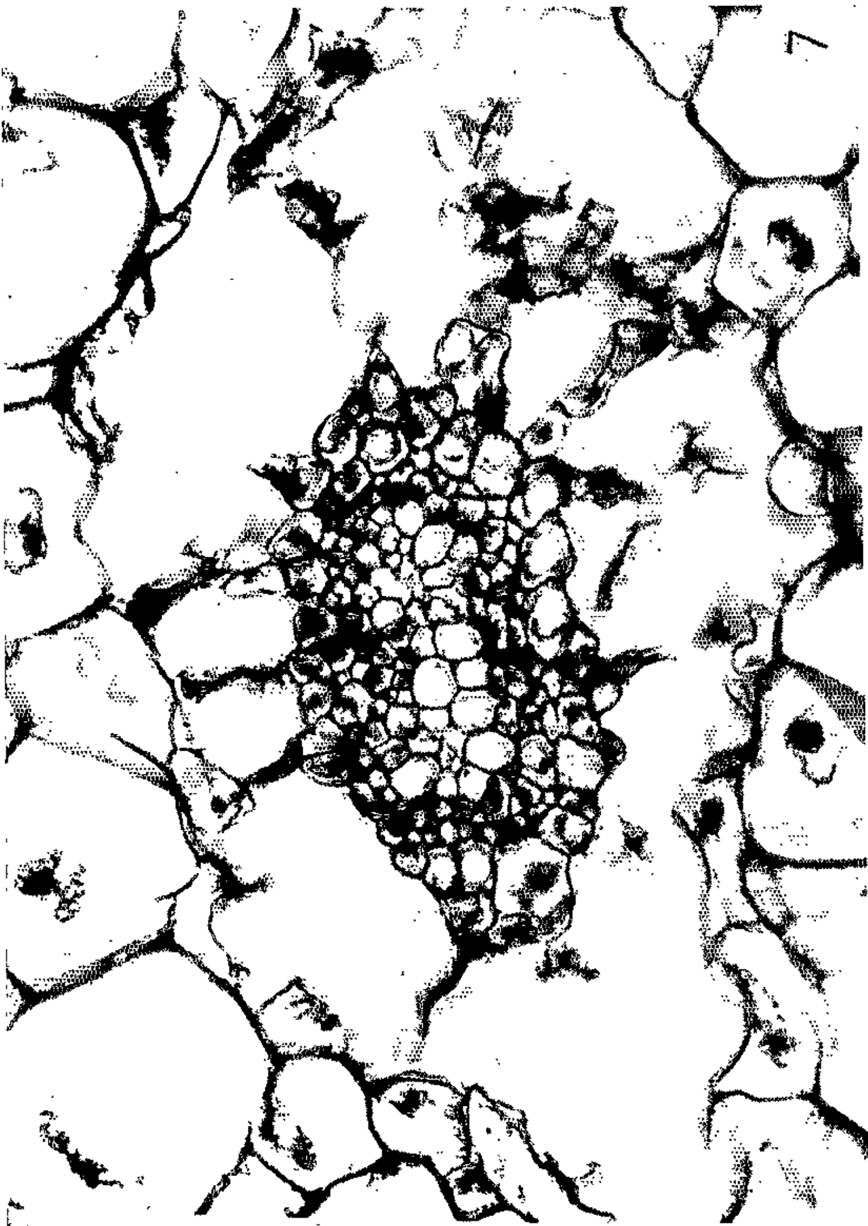

2
3
4
5
1
6

PLANCHE II.







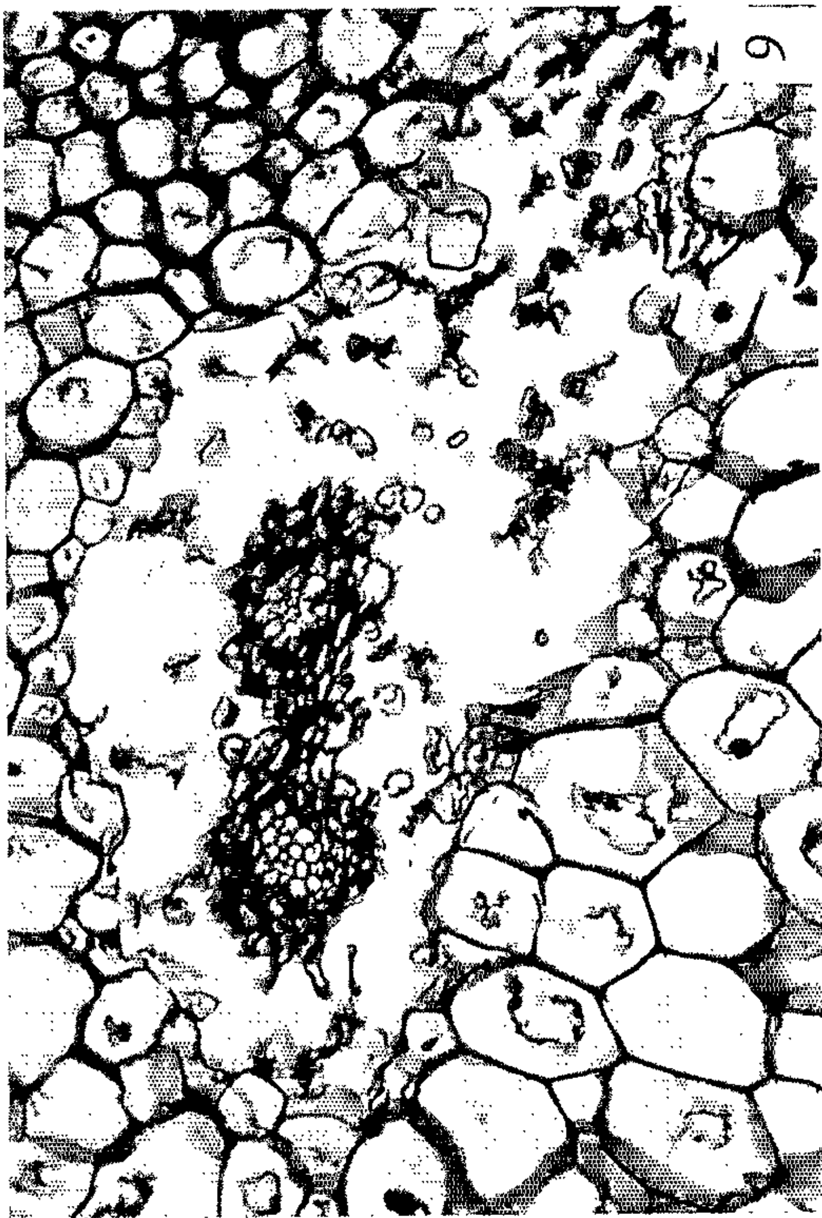


PLANCHE II.

Fig. 7, 8 et 9. — Coupes transversales sériées d'une tige montrant la dichotomie d'une trace foliaire sortante (7 : G × 500; 8 et 9 : G × 280.)

Fig. 10. — Vue d'ensemble de la section représentée sur la figure 9 (G × 36).

(dictyostéliques ou eustéliques), réalisés chez les seules Ptérophytes. Cette succession de structures est directement liée à la réalisation de la vraie mégaphylle. Celle-ci est donc le résultat d'une longue évolution, et, contrairement aux vues de Bower [8], ne semble pas due à un phénomène de « balance » entre la taille de l'appendice et celle de l'axe. D'ailleurs, la persistance de la brèche foliaire chez les Ptérophytes à feuilles très réduites, montre que le phénomène est irréversible et phylogénétique. D'autre part, une vraie brèche foliaire n'existe jamais chez les végétaux microphylles, même à structure solénostélique. En effet, la brèche apparaissant dans la stèle du rhizome de certaines espèces de Sélaginelles [ex. *S. lyallii* (Hook. et Grev.) Spr.] est provoquée par l'émission d'un rameau feuillé et non par la microphylle elle-même. *C'est donc ce rameau feuillé qui peut être considéré comme l'homologue de la mégaphylle des Ptérophytes.* Si, par ailleurs, on venait à découvrir des structures mégaphylles chez des Lycophytes ou des Sphénophytes, il paraît évident qu'il s'agirait de cas isolés, analogues, par exemple, à un rameau feuillé de Sélaginelle solénostélique, telle que *S. lyallii*, qui serait atteint par la foliarisation. Ces cas n'intéresseraient que des formes très différenciées correspondant à des fins de lignées sans avenir évolutif.

Une telle situation serait alors tout à fait semblable à celle qui concerne l'élaboration de l'ovule. Les essais en ce sens réalisés dans ces mêmes phylums des Lycophytes et des Sphénophytes n'ont, en aucune façon, diminué la signification des Spermatophytines. Par ailleurs, pas plus qu'on ne doit hésiter à classer parmi ces dernières des formes anciennes qui ne possèdent pas encore un mégasporange tégumenté, donc un véritable ovule — *Genosmosperma kidstoni* Long, dont le nucelle n'est entouré que de filaments libres jusqu'à la base, en est un exemple — on ne peut séparer des Ptérophytes, les formes primitives qui, du fait de l'absence de brèche, ont des mégaphylles incomplètement caractérisées.

D'une façon générale, la possession de la mégaphylle est l'apanage exclusif de ces Ptérophytes. Celles-ci constituent un ensemble puissant dont les deux faisceaux, Filicophytines et Spermatophytines, sont souvent difficiles à distinguer dans leurs stades archaïques, ce qui témoigne de leur communauté d'origine.

Malgré leur similitude de nature et les formes qui, du point de vue morphologique, paraissent intermédiaires, on ne doit pas mésestimer la signification des deux types fondamentaux de structure foliaire, la

microphylle et la mégaphylle, cette dernière constituant le caractère général essentiel du groupe majeur qu'est l'embranchement des Ptérophytes.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) On sait que, tout à fait indépendamment des notions de dimensions, on désigne comme microphylle une feuille, très généralement à nervure simple, dont l'émission de la trace ne produit pas de brèche dans la stèle et comme mégaphylle, une feuille à nervation typiquement ramifiée dont la vascularisation, à sa sortie, est à l'origine de la formation d'une brèche.

(2) Muséum d'Histoire naturelle de Paris, Jardin des Plantes de Lyon, Jardin des Plantes et Herbier de Montpellier.

(3) S. ROSELLO, *Naturalia monspeliensia*, Bot., 1965, à l'impression.

(4) O. LIGNIER, *Bull. Soc. Linn. Norm.*, 1911, p. 35-62.

(5) N. W. STEWART, *Phytomorphology*, 14, nº 1, 1964, p. 120-134.

(6) L. H. DAUGHERTY, *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 771-777.

(7) L. EMBERGER, *Naturalia monspeliensia*, Bot., 14, 1962, p. 41-45.

(8) F. O. BOWER, *Primitive land plants*, Macmillan, 1935, p. 1-658.

(Laboratoire de Morphologie végétale et Paléobotanique, Institut de Botanique, 5, rue Auguste-Broussonet, Montpellier, Hérault.)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude, à l'aide du test* Allium, *de l'influence de diverses vitamines du groupe* B *sur l'action mitoclasique de la colchicine : protection exercée par un mélange d'amide nicotinique et de riboflavine.* Note (*) de M. **Guy Deysson** et Mlle **Monique Delage**, présentée par M. Roger Buvat.

Nous avons montré, dans deux Notes précédentes [(1), (2)] qu'un extrait aqueux de levure officinale est capable de protéger totalement les cellules méristématiques radiculaires d'*Allium sativum* L. contre l'activité mitoclasique de la colchicine et que cette protection est due, pour la plus grande part, aux vitamines du groupe B présentes dans l'extrait. Or, ces différentes vitamines, que nous avons fait agir en mélange, sont en réalité des précurseurs de coenzymes variées intervenant dans des métabolismes très divers; il était donc particulièrement intéressant d'identifier les vitamines responsables de l'action du mélange pour chercher à connaître la nature du trouble métabolique qui est à l'origine de l'inhibition de la formation du fuseau produite par la colchicine. Nous rapporterons dans cette Note les résultats auxquels nous sommes parvenus. Rappelons que nos expériences sont conduites de la manière suivante : traitement de 24 h par l'antagoniste présumé; traitement de 1 h par la colchicine à 0,015 %, puis retour sur l'antagoniste présumé. Les racines d'autres bulbes de même origine subissent des traitements parallèles par la colchicine seule ou par l'antagoniste présumé, seul, le traitement complémentaire par le second composé étant remplacé par un séjour de durée équivalente dans le liquide de Knop dilué au demi. Des prélèvements sont faits pour examen cytologique de contrôle avant et immédiatement après l'action de la colchicine. L'étude de l'influence exercée sur l'apparition et la disparition de l'effet mitoclasique est faite 2, 3, 4 et 24 h après la fin du traitement par la colchicine. Le mélange de vitamines auquel nous avons reconnu des propriétés antagonistes de la colchicine avait la composition suivante (pour 100 ml) : thiamine, 0,8 mg; riboflavine, 0,3 mg; amide nicotinique, 4,5 mg; chlorhydrate de pyridoxine, 0,3 mg; pantothénate de calcium, 0,816 mg; acide folique, 0,25 mg; biotine, 0,0111 mg.

Dans une première série d'expériences, nous avons opposé à la colchicine chaque vitamine isolément, à la dose mentionnée ci-dessus et à une dose 10 fois plus forte; nous avons toutefois exclu l'acide folique, une étude cytologique de l'activité de cet acide et de ses antagonistes, faite récemment par l'un de nous (3) nous ayant convaincus de l'absence d'interaction entre le métabolisme de l'acide folique et le fonctionnement fusorial. Dans ces conditions, la thiamine, la riboflavine et la biotine n'ont exercé aucune influence sur l'action de la colchicine. La pantothénate de calcium n'a exercé aucune influence à la concentration faible et s'est montré très

légèrement antagoniste à la concentration forte (par exemple le traitement par le pantothénate fait passer de 17 à 32 le pourcentage des métaphases normales 3 h après l'action de la colchicine); il en est de même pour le chlorhydrate de pyridoxine qui, dans les mêmes conditions, fait passer le pourcentage des métaphases normales de 14 à 43. L'amide nicotinique à la concentration correspondant au mélange cité plus haut, n'a pas empêché l'action mitoclasique de se manifester mais a favorisé le retour à la normale; à une concentration 5 fois plus forte, il a exercé une action antagoniste partielle de même qu'à une concentration 10 fois plus forte mais en réduisant, cette fois, l'activité mitotique. On peut donc conclure que seul l'amide nicotinique exerce une certaine activité antagoniste à la concentration correspondant à celle du mélange de vitamines dont nous sommes partis mais que son activité est très inférieure à celle de ce mélange.

Nous avons effectué d'autres expériences dans lesquelles nous avons fait agir des associations de vitamines dans les mêmes conditions (concentrations du mélange et concentrations 10 fois plus fortes). Aucun antagonisme n'a été observé pour un mélange de biotine et de thiamine. Il n'y a pratiquement pas non plus d'antagonisme avec le mélange de pantothénate de calcium et de chlorhydrate de pyridoxine, une très légère action favorable sur le retour à la normale ayant seulement été obtenue avec la concentration forte. Par contre, le mélange d'amide nicotinique et de riboflavine s'est montré capable de s'opposer à l'action de la colchicine; l'antagonisme est net mais non total avec la concentration de base : une faible action mitoclasique apparaît 2 et 3 h après l'action de la colchicine et les mitoses sont toutes normales après 4 h de retour (alors que l'action mitoclasique était encore importante en l'absence de ces vitamines); une concentration 5 fois plus forte exerce une protection presque totale; la protection est encore meilleure avec une concentration 10 fois plus forte, mais on observe une légère diminution des index mitotiques par rapport aux témoins n'ayant subi aucun traitement.

Nous avons fait de nombreuses expériences dans lequelles le mélange d'amide nicotinique et de riboflavine était additionné de certaines autres vitamines : thiamine, biotine, acide folique. Nous ne rapporterons pas ici en détail le résultat de nos observations et nous dirons seulement que, dans tous les cas, nous avons obtenu une bonne protection avec les concentrations correspondant au mélange de départ et une protection pratiquement

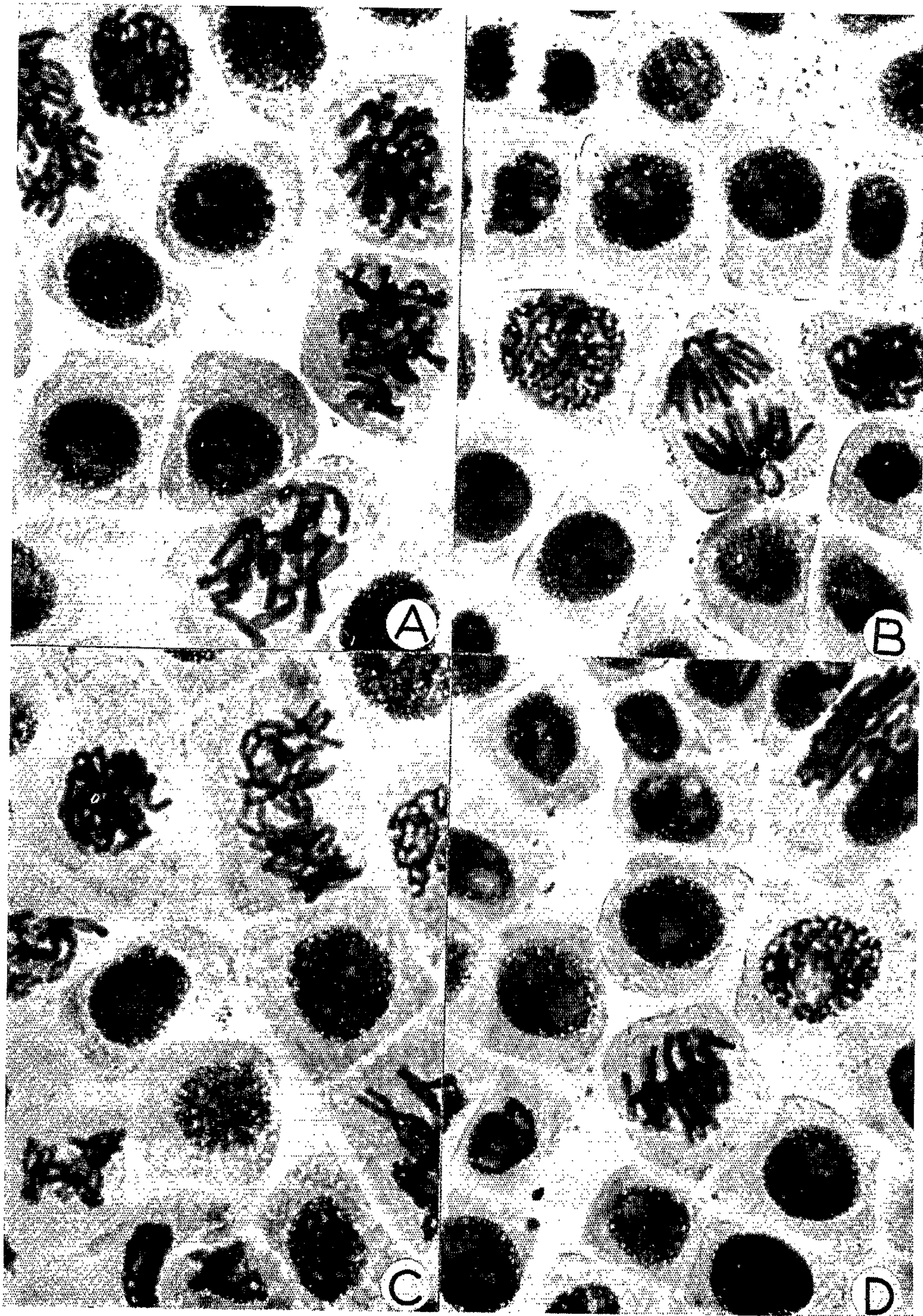
Explication des planches.

Coloration à l'orcéine acétique et dissociation sur lame.

Fig. 1 :

B et D : Cellules méristématiques de racines ayant séjourné 24 h dans un mélange d'amide nicotinique et de riboflavine (B × 5), 1 h dans une solution de colchicine à 0,015 % puis 2 h dans la solution de vitamines : aspect normal.

A et C : Témoins correspondants traités par la colchicine mais non par les vitamines : action mitoclasique.


A
B
C
D

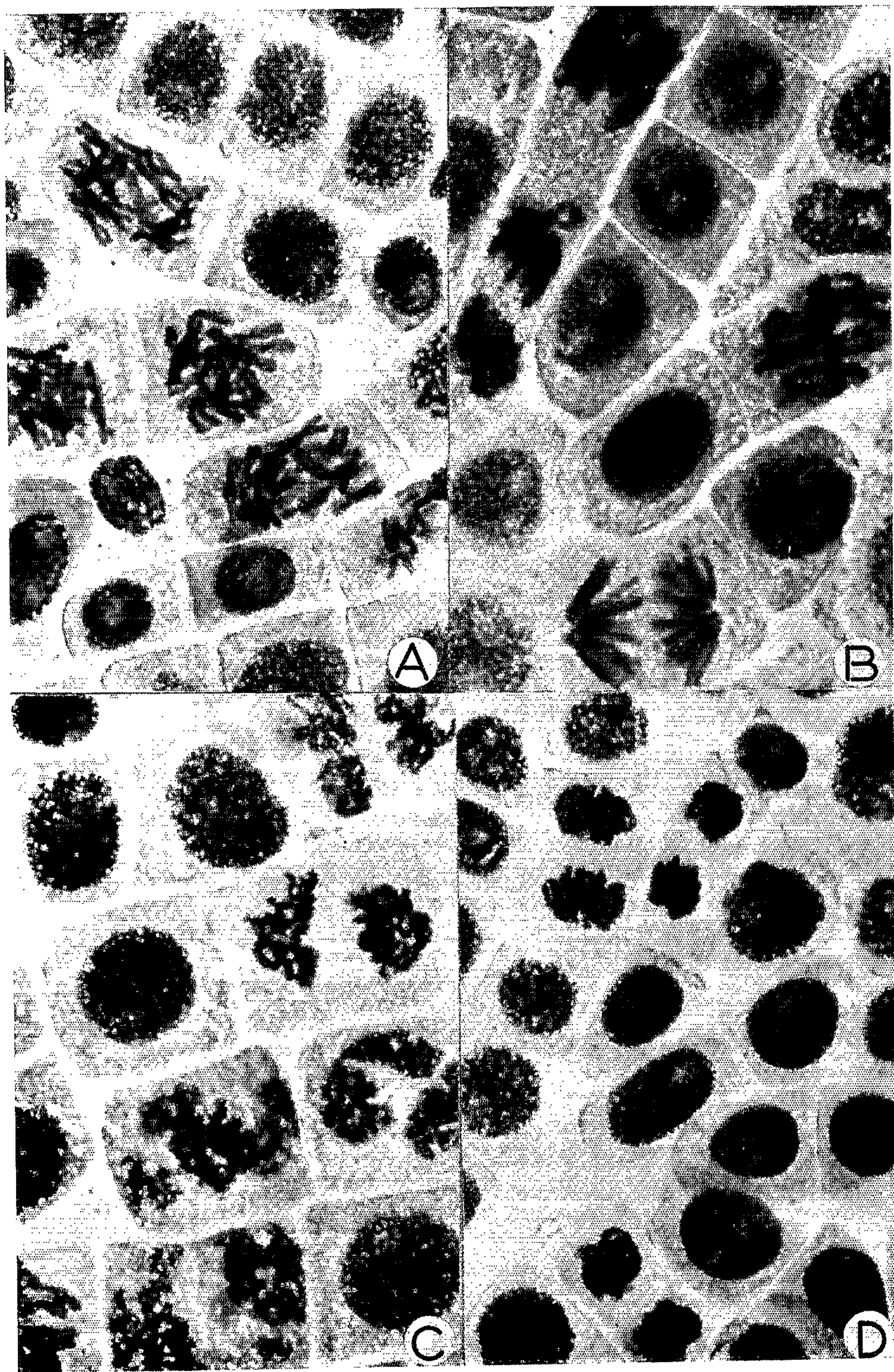

A
B
C
D

Fig. 2 :

B et D : Cellules méristématiques de racines ayant séjourné 24 h dans un mélange d'amide nicotinique, de riboflavine, de thiamine, de biotine et d'acide pantothénique, 1 h dans une solution de colchicine à 0,015 % puis 4 h dans la solution de vitamines : aspect normal.

A et C : Témoins correspondants traités par la colchicine mais non par les vitamines : action mitoclasique.

totale avec les concentrations plus élevées mais, parfois, au prix d'une légère mitodépression.

Le tableau suivant groupe les résultats de certaines des numérations effectuées. Rappelons que nous n'avons pas compté comme normales les métaphases chez lesquelles les chromosomes, quoique formant une plaque équatoriale, sont un peu plus dispersés que dans le cas habituel. Les concentrations de vitamines utilisées ont été représentées par B (concentrations de base, correspondant au mélange de départ), B×5 et B×10.

		Pourcentage de métaphases rigoureusement normales (*a*), de métaphases dites « lâches » (*b*) et de stathmométaphases (*c*)					
		2 h après l'action de la colchicine.			3 h après l'action de la colchicine.		
		a.	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*
Influence de l'amide nicotinique.							
Concentration.	O...........	–	–	–	4	25	71
	B............	Protection très partielle			20	53	27
	B × 5........	»	»	»	39	51	10
	B × 10.......	Aucune protection			54	38	8
Influence du mélange amide nicotinique + riboflavine.							
Concentration.	O...........	10	30	60	9	29	62
	B............	31	37	32	–	–	–
	B×5........	46	35	19	75	25	0
	B × 10.......	64	29	7	65	34	1
Influence du mélange amide nicotinique + riboflavine + thiamine + biotine + acide folique.							
Concentration.	O...........	3	12	75	11	25	64
	B............	60	34	6	44	46	10
	B×5........	49	48	3	58	41	1

Comme on le voit, l'addition de vitamines supplémentaires n'améliore pas l'effet du mélange d'amide nicotinique et de riboflavine et nous pouvons conclure que l'action protectrice exercée par un extrait aqueux de levure de bière est due essentiellement à la présence simultanée de ces deux vitamines.

Ces résultats suggèrent fortement que le mécanisme biochimique par lequel la colchicine empêche la formation des fibres fusoriales consiste

en un blocage d'une chaîne enzymatique de transport d'hydrogène et nous entreprenons actuellement des recherches pour essayer de vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) G. Deysson et M. Delage, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4490.

(2) G. Deysson et M. Delage, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4811.

(3) R. Truhaut et G. Deysson, *Biochem. Pharmacol.*, 13, 1964, p. 1197.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

GÉNÉTIQUE. — *Mode d'action de deux gènes suppresseurs de l'effet des gènes « ur 1 a » chez* Coprinus radiatus. Note (*) de Mlle **Denise Cabet**, Mmes **Madeleine Gans**, **Marie-Louise Hirsch** et M. **Georges Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

En présence de gènes suppresseurs du besoin en uracile de souches *ur*⁻ le carbamylphosphate de la chaîne de l'arginine peut être utilisé comme précurseur de l'uracile par suite d'une coupure partielle et de la mise en dérépression physiologique de la chaîne biosynthétique de l'arginine.

Le carbamylphosphate (CP) est un produit intervenant dans la biosynthèse de l'arginine et de l'uracile. Chez *Escherichia coli* il n'existe qu'un seul système fabriquant le CP [(1), (2)]. Par contre, chez *Neurospora crassa* (3) et *Saccharomyces cerevisiæ* (4), il semble que les synthèses du carbamylphosphate entrant dans la fabrication de l'arginine (CP arg) et du carbamylphosphate entrant dans celle de l'uracile (CP ur) se font par des voies différentes et sont gouvernées par des gènes différents. Dans le cas de *Coprinus radiatus*, la situation est voisine de celle rencontrée chez *Neurospora*, puisqu'on peut mettre en évidence des mutants *ur* 1 uracile-exigeants ne synthétisant pas le CP ur, et des mutants *arg* 1 et *arg* 5, arginine-exigeants, ne synthétisant pas le CP arg. Dans les conditions habituelles, il n'y a pas d'utilisation croisée, c'est-à-dire que le CP arg n'est pas utilisé pour la fabrication de l'uracile et réciproquement. En conséquence, les souches mutées *ur* 1-16, *arg* 1 et *arg* 5 ne se développent pas sur un milieu minimal (schéma).

Le locus *ur* 1 qui contient les gènes gouvernant la synthèse du CP ur est complexe. En effet, les souches mutées *ur* 1 qui exigent l'uracile pour croître, peuvent être réparties en trois groupes de complémentation d'après le phénotype des dicaryons obtenus à la suite de la confrontation des différentes souches : groupe *ur* 1 *a* (mutants 1-15, 1-16, 1-17 et 1-18), groupe *ur* 1 *b* (mutant 1-14) et groupe *ur* 1 *c* (mutants 1-1, 1-2, 1-3, 1-5, 1-8, 1-9, 1-10, 1-11 et 1-12). Il existe une complémentation partielle entre les mutants des groupes *a* et *b*; les mutants du groupe *c* ne complémentent ni avec ceux du groupe *b*, ni avec ceux du groupe *a*. Au point de vue enzymologique, les mutants des groupes *b* et *c* ne possèdent pas d'activité aspartique transcarbamylase (ATCase⁻). Les mutants des groupes *a* et *c* possèdent une activité réduite pour la carbamylphosphate synthétase (CPase). L'activité résiduelle correspond à la présence de la CPase spécifique de la chaîne de l'arginine. Une confirmation de ce point de vue est apportée par l'étude des mutants *arg* 5; en effet, alors que les mutants *arg* 5 ont une activité CPase réduite (l'activité résiduelle étant due à la CPase de la chaîne de l'uracile), les mutants *arg* 5 *ur* 1 *a* ne possèdent plus aucune activité CPase. Deux étapes successives de la chaîne de biosyn-

thèse de l'uracile sont donc gouvernées par le locus *ur* 1 du chromosome VI du Coprin. Il s'agit là d'une situation analogue à celle observée chez *Neurospora* ([5]) et chez *Saccharomyces* ([6]).

Plusieurs gènes suppresseurs de l'auxotrophie pour l'uracile des souches *ur* 1 *a* ont été mis en évidence dans des mycéliums monocaryotiques irradiés par des rayons ultraviolets. Deux d'entre eux ont été étudiés : *su* 16 et *su* 59. Ces deux suppresseurs sont récessifs; ils ségrègent indépendamment l'un de l'autre, ainsi que du gène *ur* 1. Le gène *su* 59 est localisé sur le chromosome IV; il est situé sur le bras opposé au bras portant les marqueurs précédemment connus. Le gène *su* 16 est situé à une vingtaine d'unités de C. O. du centromère, sur le bras droit du chomosome II.

Les deux gènes suppriment le besoin en uracile des mutants : *ur* 1 *a*-16, *ur* 1 *a*-15 et *ur* 1 *a*-18; leur action sur *ur* 1 *a*-17 n'a pas été étudiée, ce mutant étant bradytrophe. Ils n'ont d'action sur aucun des mutants *ur* 1

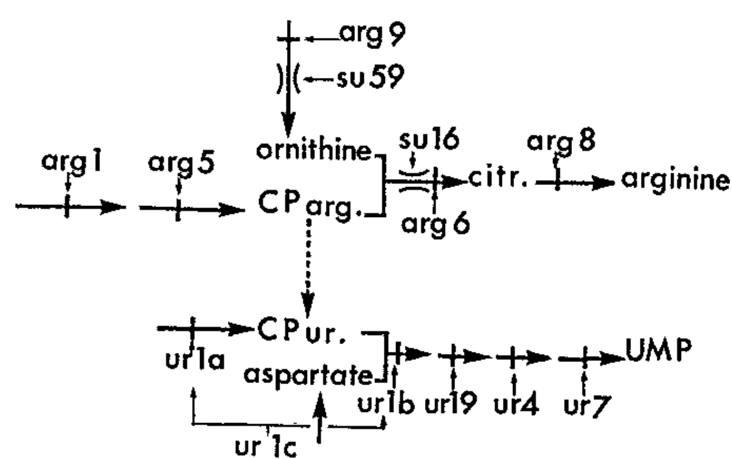


Fig. 1.

Schéma représentant les voies de biosynthèse de l'uracile monophate (UMP) et de l'arginine; les points d'intervention des mutants ur^-, arg^- et *su* sont indiqués. Le passage du CP arg au CP ur intervient dans les souches *su*.

des groupes *b* et *c* qui ont été étudiés jusqu'ici : *ur* 1 *b*-14, *ur* 1 *c*-5, *ur* 1 *c*-8, *ur* 1 *c*-11, ni d'ailleurs sur les autres gènes ur^- : *ur* 19, *ur* 7, *ur* 4. Ils paraissent donc être spécifiques des mutants *ur* 1 du groupe *a* (CAP^-).

Les souches *su* 16 et *su* 59 sont moins sensibles que la souche sauvage à l'action inhibitrice de la croissance provoquée par le 5-fluoro-uracile (5FU). La souche *su* 16 est moins résistante au 5 FU en présence d'arginine.

Les souches *su* 16 et *su* 59 sont capables de croître sur un milieu minimal, mais leur croissance est légèrement améliorée par l'addition d'arginine; certains précurseurs de l'arginine ont le même effet, la citrulline pour *su* 16, la citrulline et l'ornithine pour *su* 59.

Ces résultats suggèrent que la présence du gène *su* 59 entraîne une diminution de la synthèse de l'ornithine et que le gène *su* 16 est responsable d'une réduction de la capacité de condenser l'ornithine et le carbamylphosphate en citrulline. L'étude enzymologique montre que les extraits du mutant *su* 16 ne possèdent pas d'activité décelable pour l'ornithine-

transcarbamylase. Dans les conditions expérimentales qui sont actuellement utilisées, on pourrait déceler une activité correspondant à 1/60 de celle de la souche *arg*⁺.

Dans les deux cas on peut prévoir que les suppresseurs de *ur* 1 *a*-16 provoquent une accumulation de CP arg. Il faut remarquer que la présence de l'un des gènes *su* 16 ou *su* 59 doit avoir également pour conséquence une fabrication réduite d'arginine endogène, d'où vraisemblablement la mise en dérépression physiologique de sa chaîne de biosynthèse provoquant une synthèse anormalement élevée de CP arg.

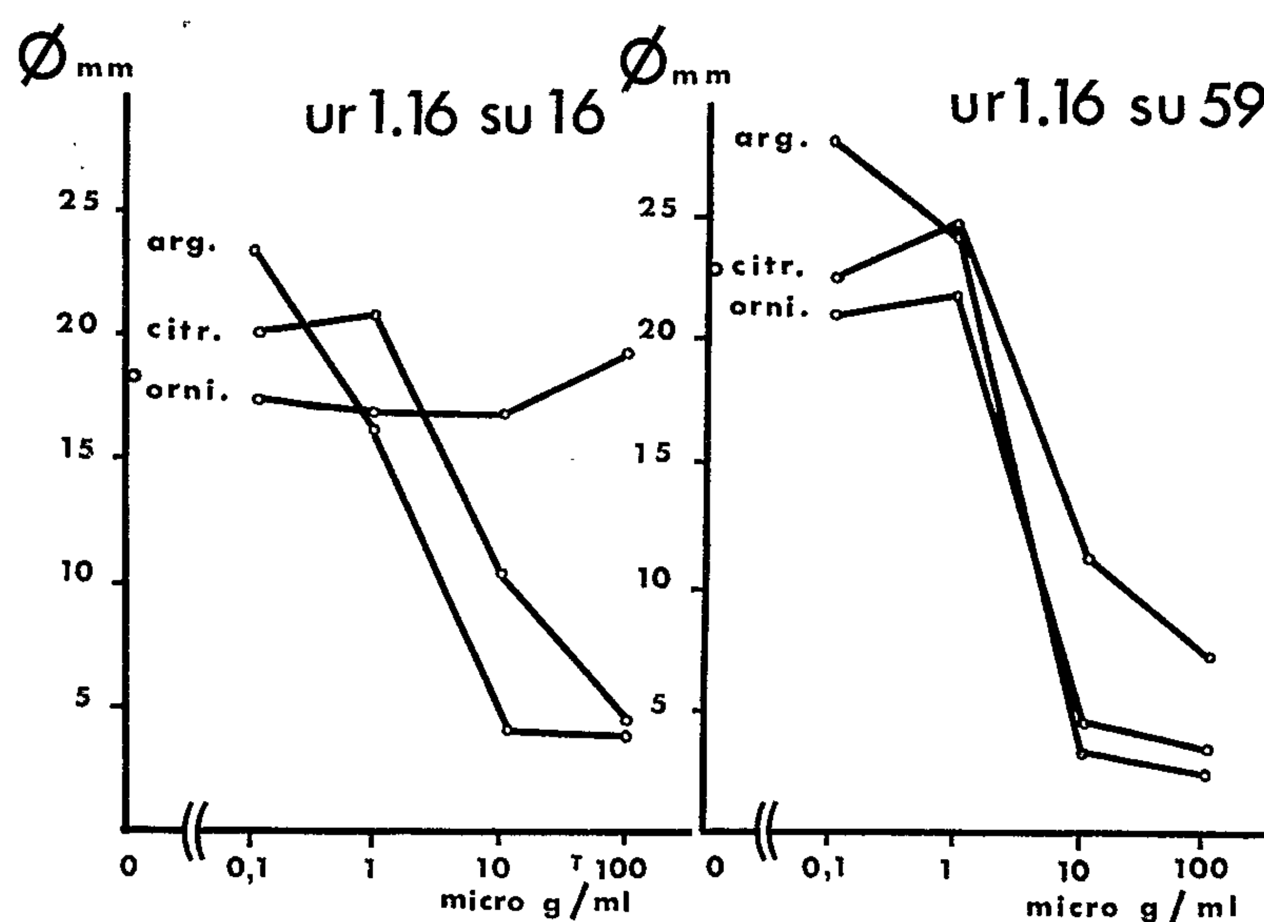


Fig. 2.

Courbes montrant l'influence de l'arginine et de ses précurseurs sur la croissance des souches *ur* 1-16 *su*. La croissance est évaluée par la mesure des diamètres moyens de 6 thalles après 9 jours de cutlure.

L'accumulation de CP arg aurait donc deux origines, d'une part l'augmentation de sa synthèse et, d'autre part, la diminution de sa transformation. Cette hypothèse est voisine de celle proposée [7] pour expliquer le mode d'action des suppresseurs de *pyr* 3 de *Neurospora*. La résistance au 5 FU s'explique par le fait que la synthèse du CP arg ne doit pas être influencée par l'uracile ou ses précurseurs.

L'action inhibitrice de l'arginine sur la croissance des souches *ur* 1 *a*-16 *su* 16 et *ur* 1 *a*-16 *su* 59, lorsqu'elles sont cultivées en l'absence d'uracile, est en accord avec cette hypothèse. Lorsqu'on cultive ces souches sur des milieux contenant des quantités croissantes d'arginine, de citrulline et d'ornithine, on constate que ces trois produits inhibent, dès la concentration de 10 μg/ml, la croissance de *ur* 1 *a*-16 *su* 59; l'ornithine n'a pas d'effet sur la croissance de *ur* 1 *a*-16 *su* 16 (courbes).

Ceci explique d'ailleurs pourquoi les mutants *arg*⁻, caractérisés par un blocage complet de la synthèse de l'ornithine (*arg* 9), n'ont pas été identifiés comme suppresseurs vis-à-vis de *ur* 1 *a*-16 : l'effet suppresseur n'existe pas à la concentration en arginine qui permet la croissance normale des mutants.

Un des intérêts de la situation qui vient d'être décrite est de fournir un crible permettant de sélectionner les gènes susceptibles de rendre, par un mécanisme quelconque, le début de la chaîne de biosynthèse de l'arginine insensible à un excès de ce produit. Cependant le fait que, parmi les deux souches *ur* 1 *a*-16 *su* 59 résistant à l'arginine, qui ont été jusqu'ici étudiées, l'une au moins doit sa résistance à l'absence de pénétration de l'arginine exogène, laisse penser qu'il serait préférable pour obtenir un crible réellement efficace d'introduire dans la souche *ur* 1 *a*-16 *su* 59 un gène *arg*⁻ gouvernant l'arrêt complet d'une des étapes terminales de la synthèse de l'arginine ([8]).

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) R. ROEPKE. R, cité par E. L. TATUM, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 11, 1946, p. 278.

([2]) A. PIERARD et J. M. WIAME, *Biochem., Biophys. Res. Comm.*, 15, 1964, p. 76.

([3]) R. H. DAVIS, *Science*, 142, 1963, p. 1652.

([4]) F. LACROUTE, A. PIERARD, M. GRENSON et J. M. WIAME, *J. Gen. Microbiol.*, 40, 1965, p. 127-142.

([5]) J. L. REISSIG, *J. Gen. Microbiol.*, 30, 1963, p. 327-337.

([6]) F. LACROUTE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1357.

([7]) K. J. MC DOUGALL et V. W. WOODWARD, *Genetics*, 52, 1965, p. 397-406.

([8]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Commissariat à l'Énergie Atomique.

(*Laboratoire de Génétique physiologique,*
Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

ÉCONOMIE RURALE. — *Le nickel comme engrais complémentaire.* Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Roger Gautheret.

A doses très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de grammes de nickel, cet oligoélément mis comme engrais sous forme de sel soluble, peut lorsque sa teneur dans le sol est faible, augmenter de façon sensible le poids des récoltes. Un excès, par contre, peut être assez toxique.

Depuis que Gabriel Bertrand fit la démonstration de la présence normale du nickel chez les êtres vivants et de son intérêt physiologique pour la Souris, peu de recherches ont été faites en ce qui concerne son activité biologique éventuelle. La raison en tient peut-être aux difficultés analytiques. La seule étude réalisée jusqu'ici est celle de Heller (1) qui, avec une culture de tissu de carotte, n'a pu mettre en évidence la nécessité du nickel, mais a pu constater une augmentation de la croissance des cultures d'environ 30 % par addition de $2,5.10^{-8}$ de chlorure de nickel à son milieu; cette dose est voisine de celle indiquée *a priori* par Berthelot sur les indications qui lui avaient été données par Gabriel Bertrand.

La présence normale de cet oligoélément dans la terre (2) et son taux chez les végétaux (3) qui peut atteindre 3 mg au K sec permettent pourtant de penser que s'il a une action dynamique, son taux optimal doit être de l'ordre de grandeur du quart à la moitié de celui du molybdène dont la nécessité est actuellement bien établie. C'est en partant de cette hypothèse que nous avons entrepris ces premières recherches.

Comme il n'a pas encore été signalé de déficience en nickel pour les végétaux cultivés, nous n'avons pas d'indications sur les teneurs qui, dans un sol arable, peuvent conduire à une diminution éventuelle de rendement. En l'absence de ce renseignement, nous avons choisi deux sols où la teneur en nickel extrait à pH 2, nous a semblé faible, ainsi que deux plantes : l'une le maïs, exigente en règle générale, en ce qui concerne les oligoéléments, l'autre le pois (*Pisum sativum*) normalement riche en nickel. Pour éviter que les engrais d'origine industriels ne faussent les essais, seuls des sels purs ont été utilisés.

Voici brièvement résumés les résultats :

1° Commune de Saint-Reverien (Nièvre) : Sol pH aqueux 6,3; matières humiques, 0,76 g/K; nickel, 0,116 mg/K (1); maïs variété INRA 258. Engrais et semence mis le 10 juin, densité de 42 500 pieds par hectare. Engrais par hectare : ammonitrate, 400 K, phosphate monopotassique, 150 K, chlorure de potassium, 200 K et, pour compenser les déficiences en oligoéléments, possibles d'après les analyses : Mg, 11 K; Mn, 5 K; Cu, 6,4 K; Mo, 1 K et bore, 1,5 K. Le nickel a été mis sous forme de sulfate.

Récolte le 23 novembre. Le poids d'épis correspondant à une moyenne faite pour chaque lot sur au moins 100 pieds :

Nickel ajouté (g/ha)............	0	50	100	200	400
Poids moyen d'un épis (g)........	143	156	162	153	134

La courbe de rendement calculée [5] donne un maximum de poids pour environ 105 g de nickel par hectare avec Ym voisin de 162 observé, correspondant à une augmentation de rendement de 14 % sur les témoins α (nickel qui serait extrait du sol) est de l'ordre de 20 g/ha.

2° Commune de Contin (Seine-et-Oise) : Sol pH aqueux 6,8; matières humiques, 0,86 g/K; nickel, 0,076 mg/K. Petits pois variété nain très hâtif d'Annonay (Vilmorin). Engrais et semence mis le 30 mars. Engrains par hectare : ammonitrate, 200 K; phosphate monopotassique, 180 K et chlorure de potassium, 150 K; sulfate d'ammoniaque, 40 K et, pour compenser les déficiences en oligoéléments, possibles d'après les analyses : Mg, 0,5 K; Mn, 1 K; Mo, 0,2 K. Nickel mis sous forme de sulfate. Récolte le 28 juin.

Nickel ajouté (g/ha)................	0	40	80	160
Graines (t/ha)......................	3,43	4,13	3,45	2,08
« Saccharose » (g/K sec)............	62,8	62,0	49,5	35,7
Nickel dans les graines (mg/K sec) (dans les graines semées : 0,24).....	0,3	0,31	1,08	0,22

L'optimum est atteint ici pour environ 30 g de nickel par hectare avec Ym = 4,5 t correspondant à une augmentation de rendement de 32 % sur les témoins (observés avec 40 g : 20 %). α, c'est-à-dire le nickel qui serait extrait du sol) est d'environ 40 g/ha.

Mais ici la toxicité pour un excès est très marquée et se manifeste tant par une diminution de poids que par une diminution du taux de sucre. Cette toxicité est telle que pour 160 g de nickel par hectare cet oligoélément se fixe moins bien dans la graine. Il en est de même pour la plante, ainsi qu'il résulte de l'analyse faite le 10 mai sur des lots de 10 pieds.

Nickel ajouté (g/ha)....................	0	40	80	160
» (mg/K sec de plante).............	1,3	2,27	0,93	0,4

Cette observation a une conséquence pratique importante : l'analyse de la plante ne peut pas, à elle seule, renseigner sur une déficience possible du sol.

En conclusion, quoique nos résultats expérimentaux suivent la loi mathématique découverte par l'un de nous (D. B.) et qui implique une activité catalytique, ces premières expériences ne suffisent encore pas, semble-t-il, même jointes avec celle de Heller, pour affirmer que le nickel soit constituant de certains systèmes enzymatiques, mais permettent de dire que, pratiquement, cet oligoélément joue un rôle utile à très faibles doses, son excès pouvant parfois être très toxique.

Le nickel peut être ainsi un facteur de limitation des rendements, soit par sa déficience, soit par son excès.

(1) R. HELLER, *Thèse*, Masson, Paris, 1953.
(2) G. BERTRAND et MOKRAGNATZ, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 112; 179, 1924, p. 1566.
(3) G. BERTRAND et MOKRAGNATZ, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 458.
(4) Dosé suivant : D. BERTRAND, *Cahier Technique du C.N.C.E.R.N.A.*, n° 10, ed. C. N. R. S., Paris, 1962.
(5) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3037.

(*Chimie biologique, Institut Pasteur,* 28, *rue du Docteur-Roux, Paris,* 15e.)

PARASITOLOGIE. — *Contribution à l'étude biologique des Diptères Sarcophagidés parasites d'Acridiens : cycle biologique de* Blæsoxipha ungulata (*Pandellé*). Note (*) de Mme **Jacqueline Léonide**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le cadre de mes investigations sur les Diptères Sarcophagidés endoparasites obligatoires des Orthoptères en Provence (France Sud), j'ai obtenu des *Barbitistes fischeri* (Yers.) (*Orth. Ensifera Phaneropteridæ*) une espèce peu connue : *Blæsoxipha ungulata* (Pandellé).

J'ai pu obtenir la propagation de ce Diptère parasite au laboratoire, et je rapporte ici certaines de mes observations sur son cycle, en insistant sur ses principaux aspects biologiques et parasitologiques et tout particulièrement sur le comportement de « parturition », la pénétration des larves et la spécificité qui offrent, comme je l'ai déjà signalé dans une Note précédente (1964), un intérêt notable chez les Sarcophagidés acridiophages.

L'accouplement a pu être observé entre des mâles âgés de 4 à 8 jours et des femelles âgées d'environ 24 h.

Les premières pontes se sont manifestées 5 jours après l'accouplement. La période de « gestation » (« prélarviposition ») est donc approximativement de 5 jours.

Le comportement de « parturition » est assez original.

Une femelle de *B. ungulata* placée, dans un cristallisoir recouvert d'une vitre, en présence d'un *Barbitistes fischeri* montre une activité fébrile. Tandis que l'Ensifère se déplace lentement, parcourant sans hâte le fond de l'enceinte, la Mouche tournoie et, tout en volant, se rapproche du *B. fischeri* tantôt par devant tantôt par derrière et, de temps à autre, se laisse tomber subitement sur lui et l'abandonne aussitôt. D'autrefois, j'ai pu observer la Mouche se promenant sur le corps de l'hôte.

On peut voir dans cette attitude l'équivalent du comportement d'accoutumance de l'hôte à la présence du parasite tel qu'il nous apparaît d'une manière plus nette par exemple chez *Servaisia arteagai* (E. E. Blanchard) (*cf.* R. J. Salavin, 1958) et *Blæsoxipha berolinensis* Vill. (*cf.* J. Léonide, 1964).

Ces divers contacts peuvent ne provoquer aucune réaction, ou au contraire déclancher de violentes ruades de l'hôte qui détend brusquement ses pattes postérieures « comme pour se dégager d'une gène ».

Puis brusquement, la femelle de *B. ungulata* se pose et s'immobilise à environ 1 cm de l'Orthoptère. Après s'être balancée quatre ou cinq fois sur ses pattes [comportement déjà signalé, par exemple chez *Servaisia caridei* (Brethès) par I. S. De Crouzel et R. G. Salavin, 1961 et chez

B. berolinensis Vill., J. Léonide, 1964], elle bondit subitement sur l'hôte, le frôlant de son abdomen replié sous elle vers l'avant, et l'abandonne.

Le *Barbitistes fischeri* réagit alors violemment, sautant dans l'enceinte close, se frottant avec les pattes; en particulier lorsque l'attaque s'est produite sur la région antérieure, on le voit se passer les pattes prothoraciques dans la région des pièces buccales et faire des efforts importants de régurgitation. La plupart du temps, l'attaque se fait par la face antérieure de l'hôte et la Mouche darde son oviscapte vers la cavité buccale. Mais j'ai également noté des attaques latérales et quelquefois postérieures.

Sitôt l'attaque achevée, l'examen attentif de l'hôte laisse voir le plus souvent une ou plusieurs larves se mouvant très rapidement au point d'impact. Dans le cas d'attaques antérieures, on retrouve les larves sur — ou entre — les pièces buccales (dans les angles basilaires du labium, à la base des mâchoires, etc.), quelquefois sur la partie ventrale de la membrane collaire et parfois à la base des antennes. Dans le cas d'attaques latérales, le plus fréquemment, les larves sont observées dans la région latéro-dorsale en arrière du pronotum, sous son rebord postérieur, à la base des élytres et des ailes rudimentaires, au niveau des premier et deuxième tergites abdominaux. Exceptionnellement, une attaque par la région postérieure a été observée avec dépôt de larves dans la région génito-anale.

Dès que les larves arrivent au contact de l'hôte, elles se précipitent par des mouvements de reptation, vers une région abritée où l'on peut les voir pénétrer par leurs propres moyens. En effet la femelle de *Blæsoxipha ungulata* montre une tendance bien nette à déposer ses larves dans une zone privilégiée mais elle ne parvient pas toujours à le faire avec précision et il est nécessaire que ces larves gagnent d'elles-mêmes la région abritée à proximité de laquelle elles ont été déposées.

Dans le cas d'attaques crâniales, j'ai pu voir les larves pénétrer à la base de la membrane articulaire du scape antennaire et à travers les membranes articulaires minces des différentes pièces buccales.

La question de la pénétration des larves à travers la paroi de l'œsophage semble douteuse chez *B. ungulata*. R. G. Salavin (1958) à propos de *S. arteagai* se contente d'indiquer que « les larves placées dans la cavité buccale cherchent *sans doute* à s'introduire dans l'œsophage et à le percer pour passer dans la cavité thoracique ». On peut penser qu'aucune observation précise n'a été faite et il ne serait pas impossible que, comme dans notre cas, la pénétration ait lieu à travers les membranes minces situées à la base des pièces buccales.

Quelquefois les larves de *B. ungulata* peuvent être rejetées par le liquide de régurgitation et il se peut que certaines soient entraînées dans le jabot.

Dans le cas d'attaques latérales, les larves se dirigent très rapidement à l'abri de divers recoins du corps : repli des membranes intersegmentaires

de l'abdomen, sous le pronotum, à l'intérieur du stigmate acoustique, et j'ai pu les voir pénétrer à travers les membranes minces qui se rencontrent en ces différents points (membrane pro-mésothoracique, membrane articulaire des rudiments d'ailes et des élytres, membranes intersegmentaires de l'abdomen).

Les durées de pénétration ont varié selon le lieu de 40 s, à travers la membrane basilaire extrêmement fine du submentum, à 15 mn à la limite de l'épimère métathoracique et du premier tergite abdominal. Une larve de *B. ungulata* après attaque dans la région des pièces buccales a été retrouvée, par dissection, à peine 1 mn après dans les glandes salivaires de l'hôte. Le laps de temps le plus long écoulé de la « parturition » à la pénétration complète a été de 35 mn. Au-delà, les larves qui n'ont pas pénétré périssent toutes.

B. ungulata ne dépose pas ses larves en un point quelconque du corps de l'hôte (comme c'est le cas de *Blæsoxipha lineata* Fall.) mais en un endroit abrité qui est cependant moins strictement déterminé que chez *Servœisia arteagai* ou *B. berolinensis* par exemple. Les larves de *B. ungulata* apparaissent beaucoup plus aptes que celles de *B. berolinensis* à rechercher par leurs propres moyens un emplacement favorable à leur pénétration, grâce à une période de survie hors de l'utérus maternel plus longue (15 mn contre quelques secondes). Cependant cette aptitude est bien moins marquée que celle présentée par *B. lineata* dont les larves survivent plusieurs heures.

B. ungulata se rapproche du groupe d'espèces : *S. arteagai*, *B. berolinensis*, *Protodexia hunteri* (Hough) par le dépôt des larves en des endroits abrités du corps de l'hôte, un comportement d'accoutumance, la célérité de la pénétration et la faiblesse de la durée de survie des jeunes larves, et en particulier de *S. arteagai* par le choix préférentiel de la région buccale pour le dépôt des larves.

Dans la nature, *B. ungulata* semble, autant que je puisse l'affirmer dans l'état actuel de mes recherches, habituellement inféodée au *Barbitistes fischeri* bien que L. Chopard (*in* E. Séguy, 1941) ait obtenu ce Diptère, dans le Var, de *Tettigonia viridissima* L.

Au laboratoire, la femelle de *B. ungulata* placée en présence de *Chorthippus bicolor* (Charp.), *Dociostaurus maroccanus* (Thunb.), *Pyrgomorpha conica* Ol., *Anacridium ægyptium* (L.), *Ephippiger* larvaire, a consenti à déposer ses larves qui ont pu, tout au moins chez *C. bicolor* et *D. maroccanus*, pénétrer et se développer jusqu'à l'adulte.

La spécificité du comportement tant maternel que larvaire ne semble pas très stricte. La spécificité parasitaire observée dans la nature doit vraisemblablement résulter d'une non concordance écologique des biotopes de l'hôte et de son parasite.

La vie larvaire endoparasite ne présente pas de particularité marquante. Comme chez tous les *Blæsoxipha*, elle présente trois stades libres, sans

localisation spéciale. Le développement, de l'entrée à la sortie de la larve III, s'effectue en 4 jours chez l'hôte habituel, 5 à 6 jours chez *C. bicolor*, et 9 jours chez *D. maroccanus* à 25°C et HR = 55 %.

La durée de la vie nymphale a été de 9 jours pour les mâles et de 11 jours pour les femelles. Cette durée peut être réduite de 48 h en plaçant les pupes à l'étuve (à 30°C et HR = 90 %).

Cette espèce présente au moins deux générations annuelles.

Le cycle de *B. ungulata* revêt un certain intérêt par son mode de dépôt des larves qui fait la transition entre celui présenté par *B. lineata* et celui de *S. arteagai* par exemple.

Cette position intermédiaire est encore attestée par la durée de survie des larves hors de l'utérus maternel et leur aptitude à la pénétration qui sont moyennes.

Blæsoxipha ungulata est également intéressante par sa liaison dans la nature avec un hôte appartenant au groupe des Ensifères (les *Blæsoxipha* sont généralement parasites d'Acridiens), alors qu'au laboratoire elle ne fait pas preuve d'une grande spécificité au point de se montrer apte à se développer aussi bien chez les Ensifères que chez les Caelifères.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, 1, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de l'actinomycine D sur les noyaux de cellules embryonnaires d'Urodèle en culture* in vitro. *Formation d'inclusions intranucléaires.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Duprat**, MM. **Jean-Claude Beetschen**, **Jean-Pierre Zalta** et **Pierre Duprat** (1), transmise par M. Albert Vandel.

L'actinomycine D provoque l'apparition, observée sur la cellule vivante, de nombreuses inclusions intranucléaires essentiellement protéiques et qui se comportent de façon analogue aux nucléoles pendant la mitose.

On sait que l'actinomycine D agit comme inhibiteur de la synthèse du RNA de type « messager ». Les effets de cet antibiotique sur les noyaux de divers types de cellules normales ou cancéreuses ont été étudiés dans les cinq dernières années [(2) à (6)]. On a ainsi décrit des modifications des structures nucléolaires (contraction, ségrégation des constituants du nucléole et formation de « calottes » nucléolaires, fragmentation, etc.) [(5), (6)]. En outre on a récemment signalé, dans certains cas, sur des préparations fixées, des inclusions intranucléaires, mais leur origine demeurait énigmatique car on n'avait pu les voir dans la cellule vivante en contraste de phase et elles n'apparaissaient en microscopie électronique qu'après fixation au permanganate (5). Ces inclusions sont semblables à celles qu'on observe après des traitements au 4-nitroquinoline-N-oxyde [(5), (7), (8)]. Dans des cellules embryonnaires d'Anoures traitées à l'actinomycine et étudiées au microscope électronique, Jones et Elsdale (10) ne mentionnent cependant pas de telles inclusions. A l'aide de la technique de culture *in vitro* de ces auteurs (11), nous avons étudié les effets de l'actinomycine D sur les cellules embryonnaires d'un Urodèle, qui présentent des caractères plus favorables pour cet examen grâce à leurs grands noyaux à mottes de chromatine dispersées.

Matériel et techniques. — Des cellules de la plaque médullaire et du mésoderme sous-jacent de neurulas de *Pleurodeles waltlii* ont été désagrégées et mises en culture dans du milieu de Barth [(11), (12)]. Nous avons ainsi utilisé 450 cultures. Après étalement des cellules sur la lamelle, le milieu a été remplacé par une solution semblable à laquelle on avait ajouté l'actinomycine D (Merck, Sharpe and Dohme) à diverses concentrations *c*, de 0,25 à 10 μg/ml. Le traitement a duré de 6 à 48 h selon les séries, les cellules étant ensuite replacées dans un milieu sans antibiotique. Pendant les premières 24 h, toutes les cellules réagissent de la même façon à l'action de l'actinomycine. La *c* la plus faible entraîne l'apparition des mêmes phénomènes que la plus élevée mais les modifications sont d'autant plus rapides que la *c* est plus forte.

Après étude sur le vivant en contraste de phase, des préparations ont été fixées aux liquides de Helly, Carnoy ou Champy. Selon les fixateurs, les colorations utilisées ont été : *a.* celle de Feulgen combinée à la coloration au vert solide (« *fast green* »); *b.* celle d'Unna (vert de méthylepyronine); *c.* celle de Benda, au violet cristal. L'incorporation d'uridine-^{3}H (10 μCi/ml pendant 1 ou 3 h) et de lysine-^{3}H (10 μCi/ml pendant 3 h) a été localisée par autoradiographie après application d'émulsion liquide Ilford L_4 sur les cellules fixées au Carnoy.

Résultats. — Les nucléoles des cellules traitées se rétractent et se modifient au bout de quelques heures en présentant une ségrégation de leurs constituants en deux zones dont l'une, de plus en plus importante,

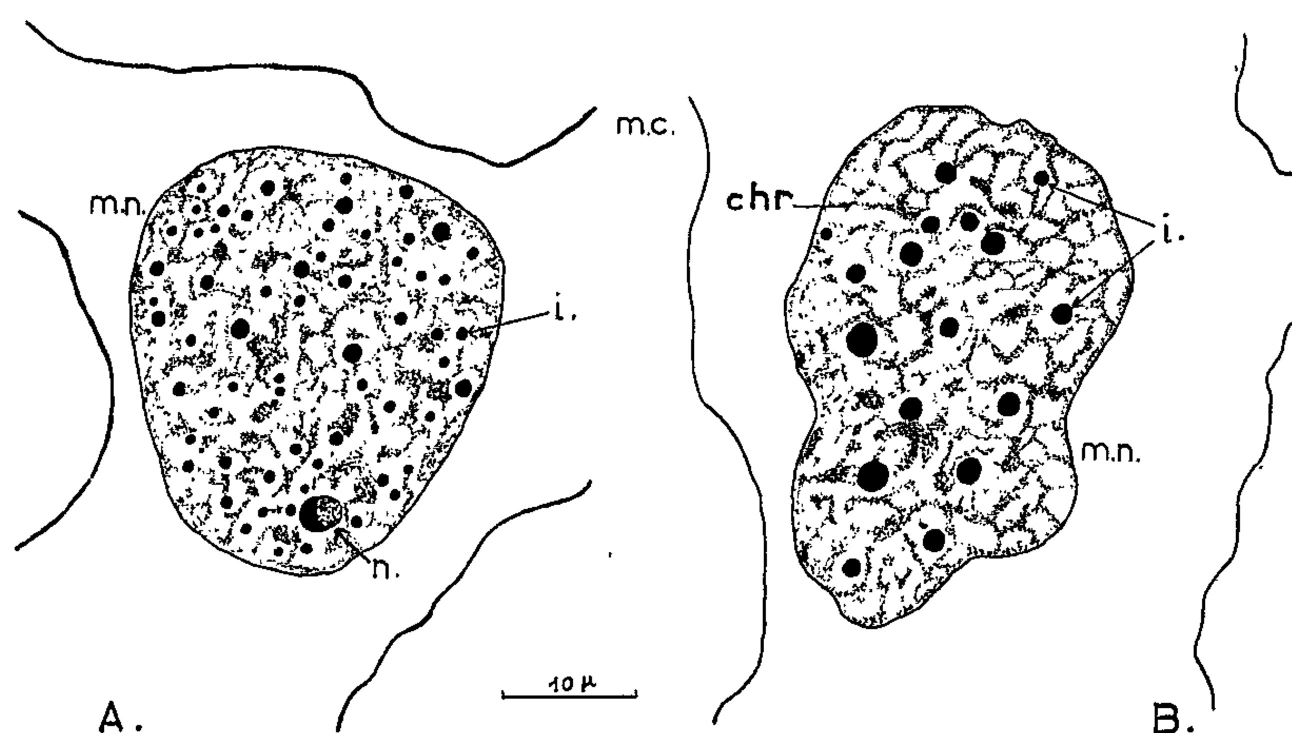


Fig. 1.

A. Noyau d'une cellule embryonnaire en culture traitée pendant 10 h par l'actinomycine D (1 μg/ml). Nombreuses inclusions intranucléaires (*i*); nucléole à deux zones (*n*).

B. Noyau d'une cellule traitée de façon identique, au bout de 48 h. *m. n.*, membrane nucléaire; *m. c.*, membrane cytoplasmique; *chr.*, réseau de chromatine.

moins contrastée, est également plus pâle après coloration à la pyronine et donc moins riche en RNA. Surtout, *nous avons pu suivre sur les cellules vivantes, l'apparition progressive d'inclusions intranucléaires*, qui avait échappé aux recherches précitées. D'emblée très nombreuses (de 40 à 50 par noyau, en moyenne) et très petites, entourées d'un halo clair, elles croissent rapidement et leur nombre total diminue progressivement, sans doute à la suite de fusions (*fig.* 1, A et B). Observées en contraste de phase, à la fin de leur croissance, 24 h environ après le début du traitement, ces inclusions ressemblent à des nucléoles. Elles ne peuvent être considérées comme provenant de la fragmentation de ceux-ci car elles apparaissent en grand nombre avant qu'ils ne soient plus reconnaissables (*fig.* 1 A). Elles ne prennent pas la coloration de Feulgen (absence de DNA) et le vert solide les colore comme des nucléoles. La pyronine ne les teinte

que très légèrement; leur teneur en RNA est donc faible, quoique réelle : un traitement préalable à la RNase ou à l'acide perchlorique froid supprime en effet cette affinité pour la pyronine. Ces inclusions ne sont pas semblables aux petits globules contenant du RNA qu'on trouve dans les noyaux anucléolés d'embryons mutants de *Xenopus* [13] car elles ne sont pas agitées de mouvements browniens. Après le retour des cellules dans un milieu normal, on constate que les inclusions persistent en l'absence d'actinomycine pendant deux à trois semaines jusqu'à la mort des cellules, dont les réserves vitellines ne sont d'ailleurs pas complètement utilisées à la suite du traitement.

D'autre part, l'actinomycine D ne paraît pas affecter la mitose tout au moins durant le premier jour du traitement. Ceci nous a permis de constater que *les inclusions intranucléaires disparaissent pendant la mitose, même en*

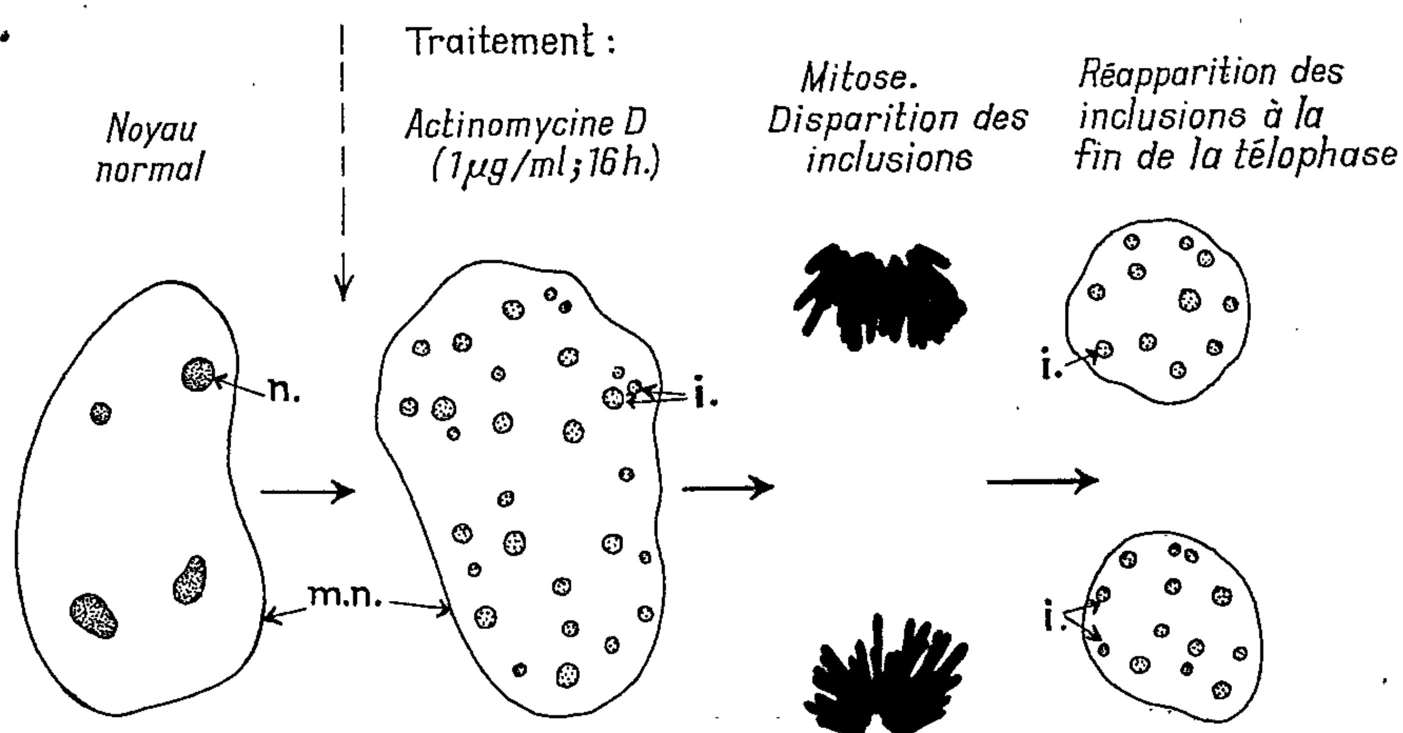


Fig. 2. — Schéma des effets de l'actinomycine D sur le noyau et comportement des inclusions intranucléaires pendant la mitose.

présence d'actinomycine et réapparaissent à la fin de la télophase dans les noyaux fils, même en l'absence de l'antibiotique, la culture ayant été replacée dans un milieu normal avant les observations. A cet égard, elles se comportent comme des nucléoles de cellules normales (*fig.* 2).

La manière dont se forment ces inclusions reste encore à préciser. Comme dans les autres cas étudiés [(3), (4), (6)] l'incorporation d'uridine-^{3}H dans le noyau est fortement inhibée en présence d'actinomycine, soit après un traitement de 5 h, soit après un traitement de 20 h. Les inclusions ne sont pas marquées et l'origine de leur RNA reste donc à découvrir. Des expériences de marquage préliminaire du RNA nucléaire par l'uridine-^{3}H pendant 1 ou 3 h, suivi d'un séjour de 6 ou 24 h dans un milieu contenant à la fois de l'actinomycine et de l'uridine « froide », confirment le travail analogue de Lévy sur les cellules HeLa [4] en indiquant que le passage du RNA du noyau dans le cytoplasme est retardé par l'actinomycine.

La lysine-^{3}H a été incorporée dans les protéines nucléaires et plus faiblement dans les nucléoles, malgré la présence d'actinomycine [14], mais n'a pas montré de localisation préférentielle au niveau des inclusions. Il semblerait donc que ces inclusions intranucléaires proviennent de la concentration de protéines déjà préexistantes dans le noyau traité. Cette hypothèse paraît encore renforcée par le fait que la puromycine, inhibiteur des synthèses protéiques [15], n'a pas empêché l'apparition des inclusions quand on l'a ajoutée à *c* élevée (25 à 50 μg/ml) au milieu contenant déjà de l'actinomycine. Ces expériences préliminaires seront poursuivies avec d'autres acides aminés.

Conclusions. — Le mode d'action de l'actinomycine D sur les cellules de Métazoaires est probablement plus complexe qu'on ne le pensait auparavant d'après les résultats obtenus sur les cellules bactériennes ou sur les nucléoles seuls. Les travaux antérieurs sur la fragmentation des nucléoles devraient, semble-t-il, être réexaminés, étant donnée la possibilité d'une formation simultanée de structures intranucléaires d'un type voisin.

Les recherches sur ces structures permettent d'aborder sous un angle nouveau les problèmes posés par l'origine des composants du nucléole, et de façon plus générale par la synthèse des protéines intranucléaires.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Département de Biologie du Commissariat à l'Énergie atomique.

(2) E. Reich, R. M. Franklin, A. J. Shatkin et E. L. Tatum, *Proc. Nat. Acad. Sc., Wash.*, 48, 1962, p. 1238-1245.

(3) R. P. Perry, *Exp. Cell Res.*, 29, 1963, p. 400-405.

(4) H. B. Lévy, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 113, 1963, p. 886-889.

(5) R. C. Reynolds, P. O'B. Montgomery et B. Hughes, *Cancer Res.*, 24, 1964, p. 1269-1277.

(6) G. I. Schoefl, *J. Ultrastr. Res.*, 10, 1964, p. 224-243.

(7) H. Endo, M. Aoki et Y. Aoyama, *Gann*, 50, 1959, p. 209-217.

(8) R. C. Reynolds, P. O'B. Montgomery et D. H. Karney, *Cancer Res.*, 23, 1963, p. 535-547.

(9) H. Endo, S. Takayama, T. Kasuga et M. Ohashi, *Gann*, 52, 1961, p. 173-177.

(10) K. W. Jones et T. R. Elsdale, *J. Cell Biol.*, 21, 1964, p. 245-252.

(11) K. W. Jones et T. R. Elsdale, *J. Embryol. exp. Morph.*, 11, 1963, p. 135-154.

(12) J. C. Beetschen et A. M. Duprat, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3893.

(13) H. Wallace, *Quart. J. Micr. Sc.*, 103, 1962, p. 25-35.

(14) R. G. Suskind, *J. Cell Biol.*, 24, 1965, p. 309-315.

(15) J. Brachet, H. Denis et F. de Vitry, *Devel. Biol.*, 9, 1964, p. 398-434.

(*Laboratoires de Biologie générale et de Chimie biologique de la Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PARASITOLOGIE. — *Développement expérimental de* Paradistomum mutabile (*Molin*) (Trematoda, Digenea, Dicrocoeliidæ), *parasite de la vésicule biliaire de* Lacerta muralis (*Laurenti*). Note (*) de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

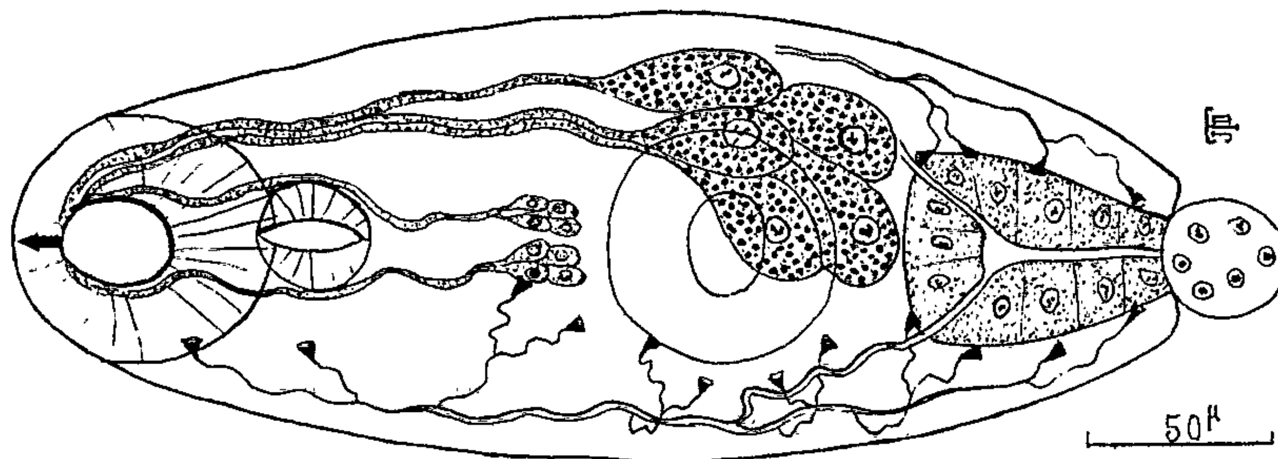
On ne connaît qu'un très petit nombre de cycles dans la grande famille des *Dicrocoeliidæ*. J'apporte ici les résultats de recherches poursuivies depuis plusieurs années sur le développement expérimental de *Paradistomum mutabile* (Molin). Il s'agit d'un parasite localisé à l'état adulte dans la vésicule biliaire des *Lacertidæ* et de certains *Gekkonidæ*. Le matériel que j'ai eu à ma disposition a été fourni par *Lacerta muralis* (Laur.), très commun sur les petites îles rocheuses de l'archipel Sud de Marseille (Riou, Plane, Jarre, etc.). On sait depuis longtemps (Mourgue, 1910) que chacun de ces îlots héberge des formes différentes par leur taille et leur pigmentation. Ces Reptiles sont parasités de façon intense (90 à 95 %) par le Distome qui fait l'objet de cette Note : j'ai recueilli jusqu'à 23 sujets dans une seule vésicule et les nombres de 10 à 12 sont très ordinaires. J'ai observé souvent la présence simultanée, chez le même hôte, d'individus de grande taille (3,5 à 3,6 mm), avec utérus renfermant des œufs mûrs en abondance et de jeunes (0,6 à 1 mm), non ovigères, ce qui prouve l'existence de réinfestations successives, sans que les Lézards déjà contaminés présentent aucune immunité. En outre, certaines infestations anciennes sont caractérisées par la présence de Distomes nécrosés, enrobés dans des dépôts biliaires stratifiés qui les transforment en calculs et concrétions : les œufs et les ventouses sont encore bien reconnaissables dans ces formations.

Dans le même biotope, j'ai encore trouvé *Paradistomum mutabile* dans la vésicule de *Phyllodactylus europæus* Gené : l'hôte est nouveau pour ce parasite.

C'est donc un matériel très abondant qui a été fourni par les Reptiles des îles marseillaises. Les œufs de ces parasites ont été utilisés pour contaminer expérimentalement des lots d'un Mollusque Pulmoné, *Helicella arenosa* (Ziegler) qui n'existe pas sur ces îles; c'est une autre espèce de Gastéropode qui joue le rôle de premier hôte dans la nature. J'ai obtenu dans ces conditions et à plusieurs reprises le développement expérimental. La durée nécessaire à la succession des diverses formes larvaires est relativement longue : il ne faut pas moins de six à sept mois pour que les cercaires parviennent à maturité. Deux générations de sporocystes se succèdent. Les sporocystes primaires sont encore abondants chez les Hélicelles examinées 80 et 90 jours après la contamination; on les trouve surtout dans la glande digestive et aussi en divers points de la masse viscérale. Les Hélicelles contaminées depuis 130 jours sont envahies par

une multitude de sporocystes secondaires, mobiles et contractiles, qui viennent se rassembler en grand nombre dans le voisinage de la cavité palléale : on les trouve surtout dans le manteau, dans le rebord palléal, dans le pied et parfois dans le rein. Ces sporocystes renferment chacun un petit nombre de balles germinales (6 à 8 en moyenne) ou des ébauches de cercaires; leur endocyste n'est pas encore individualisé. A partir de 170 jours, ils contiennent des cercaires avec ventouses bien distinctes; celles-ci arrivent à maturité vers 200-210 jours.

Les sporocystes primaires (*mother sporocysts*) ont une forme très irrégulière qui ne peut être exactement définie; la paroi somatique très mince est repoussée par les balles germinales fortement basophiles qui sont très apparentes. Cette paroi est très peu chromophile et paraît avoir une structure syncytiale. Les masses germinales renferment de très nombreux noyaux où les mitoses sont fréquentes. Ces sporocystes primaires sont complètement immobiles; leur fragilité est très grande; il est impossible de les isoler par dissection sans les déchirer.



Les sporocystes secondaires (*daughter sporocysts*), examinés sans aucune compression, dans une goutte d'eau isotonique, mesurent environ 600 μ; ce sont des organismes piriformes ou tronc-coniques, très contractiles; leur région antérieure, plus ou moins atténuée, dirige la progression en s'allongeant et se rétractant alternativement. Le corps du sporocyste possède une paroi claire et transparente dans ses 2/5 antérieurs, permettant de distinguer facilement les mouvements des cercaires; la paroi est sombre et opaque dans les 2/5 postérieurs. La structure de l'ensemble devient très apparente sous l'effet d'une légère compression (le poids d'une lamelle est suffisant) : la longueur atteint alors 1 à 1,2 mm et l'on distingue nettement l'existence d'une cavité centrale subdivisée en deux compartiments par un étranglement très accusé; ces deux loges ont la forme d'une besace; elles contiennent les cercaires qui sont toujours en petit nombre et également réparties dans les deux dilatations; elles sont toutes au même point de développement. Le sporocyste ne possède pas de pore génital; sa paroi renferme des cellules à flammes vibratiles facilement observables. Cette paroi est limitée intérieurement par une couche anhiste bien individualisée

(endocyste de J. F. Denton), qui tapisse la cavité : son épaisseur varie de 4 à 7 μ; elle est élastique et résistante et n'atteint tout son développement que tardivement, lorsque les cercaires sont mûres. Sur les coupes colorées à l'azan, l'endocyste apparaît en bleu avec une grande netteté.

On sait que les cercaires de Dicrocoeliidés décrites à ce jour se répartissent en deux types morphologiques et biologiques bien nets qui correspondent certainement à deux grandes directions évolutives (J. A. Patten, 1952) : d'une part, celles qui ont une longue queue (type *C. vitrina*) et qui mûrissent successivement dans le sporocyste en sortant par un pore génital et, d'autre part, celles qui ont une queue très courte, qui arrivent toutes à maturité simultanément et ne sortent pas activement du sporocyste (type *Eurytrema*). C'est à cette dernière catégorie qu'appartient la cercaire de *Paradistomum* qui présente de grandes analogies avec celle de *Conspicuum icteridorum* Denton et Byrd et avec celle d'*Eurytrema procyonis* J. F. Denton.

La longueur totale (queue comprise) est de 385 à 390 μ; la queue mesure 28 μ; elle constitue une sorte de moignon dont la largeur est à peu près égale à la longueur. Diamètre de la ventouse orale : 70 μ. Il existe un stylet très court (longueur : 8,4 μ; largeur : 3,8 μ). L'acétabulum, qui est situé à peu près au milieu du corps, mesure 64,5 μ. Le pharynx (28 × 25 μ) fait suite directement à la ventouse orale, sans aucun prépharynx. Les cæcums ne sont pas visibles.

Le système glandulaire est très développé et facile à observer. On peut distinguer deux groupes d'éléments qui présentent des affinités chromatiques différentes : 1° un ensemble de 10 cellules glandulaires situées dorsalement au niveau de l'acétabulum, qui se colorent électivement par le rouge neutre; leur cytoplasme est bourré de grosses granulations très apparentes; leur noyau est volumineux. Les canaux issus de ces glandes se dirigent en avant, parallèlement aux côtés du corps, contournent la ventouse orale et débouchent à la base du stylet; 2° un autre groupe de huit cellules glandulaires préacétabulaires, très rapprochées du plan sagittal du corps. Ces éléments ne se colorent pas par le rouge neutre et ne renferment que de très fines granulations; leurs canaux se portent en avant en passant de part et d'autre du pharynx et aboutissent à la base du stylet.

L'appareil excréteur comporte une vessie volumineuse, piriforme, qui occupe les trois quarts de la région postacétabulaire; sa paroi épaisse est formée de grosses cellules épithéliales; elle reçoit dans sa partie antérieure les deux troncs excréteurs principaux. Les cellules à flammes vibratiles, bien visibles, sont au nombre de 12 de chaque côté, correspondant à la formule suivante : $2[(2+2+2)+(2+2+2)]$.

La suite du cycle est inconnue : le stade métacercaire n'a pu être observé jusqu'ici. Il est très vraisemblable (par analogie avec ce qu'on sait sur le

développement d'autres espèces de Dicrocoeliidés), qu'un deuxième hôte intermédiaire doit être nécessaire, probablement un Arthropode; mais la démonstration expérimentale reste encore à fournir. L'examen d'une série d'Insectes et d'Isopodes recueillis sur les îles a été négatif. Les recherches continuent dans cette direction.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, 1, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

EMBRYOLOGIE. — *Effets d'une substance radiomimétique, l'ypérite azotée, sur la morphologie et la consommation d'oxygène d'un organe embryonnaire cultivé* in vitro. Note (*) de M. **Jean-Michel Kirrmann** et Mlle **Danielle Cuminge**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'ypérite azotée, appliquée en solution aqueuse sur l'intestin embryonnaire du Poulet cultivé *in vitro*, provoque une inhibition de la respiration de cet organe. Le pourcentage d'inhibition respiratoire est une fonction linéaire du logarithme de la concentration en ypérite à partir de la dose de 1 mM. Les principales structures altérées par cette substance sont le noyau et l'adhésivité des membranes cellulaires.

Les substances radiomimétiques, telles que l'ypérite azotée, sont connues pour avoir des effets analogues à ceux des rayons X en ce qui concerne l'inhibition mitotique ou le pouvoir mutagène. Certains autres effets des rayonnements, comme l'intersexualité des testicules obtenue après irradiation du jeune embryon de Poulet, peuvent également s'observer après administration d'une solution d'ypérite azotée ([1]). Par ailleurs nous avons montré, dans des travaux antérieurs [([2]), ([3]), ([4])], quelles étaient les altérations qu'on pouvait obtenir en irradiant aux rayons X un organe embryonnaire de Poulet cultivé *in vitro*. Ces altérations concernent la structure cellulaire, observée soit au microscope optique, soit au microscope électronique d'une part, la consommation d'oxygène d'autre part. La présente Note montre dans quelle mesure ces différents effets peuvent être retrouvés après application d'ypérite sur le même organe.

Matériel et méthode. — L'intestin embryonnaire de Poulet de 11 à 13 jours d'incubation est mis en culture selon la méthode de Wolff et Haffen ([5]). Les organes sont soumis à une imprégnation d' « ypérite azotée » (méthyl-bis-chloréthylamine ou mustine hydrochloride Boots) en solution aqueuse à différentes concentrations (0,3 à 60 mM). Dans une première série expérimentale, les organes sont fixés 30 mn, 2, 24, 48, 72, 96 et 120 h après le traitement. Les pièces sont coupées à 5 μ, colorées à l'hémato-xyline-éosine, et observées au microscope optique.

Dans une deuxième série expérimentale, les organes sont fixés au liquide de Palade 30 mn et 2 h après le traitement, coupées à l'ultramicrotome Porter-Blum, colorées à l'acétate d'uranyle à 5 % et observées au microscope électronique Hitachi HU 11 A dans. une troisième série expérimentale, les organes sont placés, avant et pendant le traitement, dans des microspiromètres constitués d'un tube de verre gradué et ajusté sur le récipient de culture, le tout étant placé au bain-marie à 38°C. Le déplacement d'un index coloré indique la consommation d'oxygène en fonction du temps, le gaz carbonique dégagé étant absorbé par un tampon de soude. La consommation d'oxygène de chaque organe est mesurée pendant une période de 2 h

avant le traitement, puis de la même manière immédiatement après l'imprégnation d'ypérite azotée pendant une nouvelle période de 2 h. La comparaison des deux mesures permet de calculer le pourcentage d'inhibition respiratoire de chaque explant.

RÉSULTATS. — 1° OBSERVATIONS MORPHOLOGIQUES. — Le tissu intestinal normal (*fig.* 1) montre un épithélium interne présentant de nombreuses villosités, deux faisceaux de fibres musculaires, une couche de mésenchyme et une membrane séreuse. La structure fine des cellules épithéliales (*fig.* 5) montre de nombreuses microvillosités, des mitochondries petites et sombres, un noyau homogène et bien délimité muni d'un nucléole.

a. Ypérite 3 mM. — 30 mn après une imprégnation d'ypérite azotée à la dose de 3 mM, on voit apparaître de petits méats entre les cellules du mésenchyme, les noyaux et les mitochondries semblent normaux. 2 h après un tel traitement, les méats se sont agrandis et de petites vacuoles commencent à apparaître dans le cytoplasme. Les mitochondries s'éclaircissent légèrement et une certaine hétérogénéité commence à apparaître dans le noyau.

b. Ypérite 12 mM. — 30 mn après une imprégnation d'ypérite azotée à la dose de 12 mM, on observe une diminution du nombre des microvillosités, cependant que les noyaux sont légèrement éclaircis. 2 h après un tel traitement (*fig.* 2 et 7), les cellules du mésenchyme commencent à se dissocier alors que les cellules épithéliales sont encore accolées. Les noyaux, très altérés, semblent vides; toutefois le nucléole est intact et des amas de chromatine se placent le long de la membrane nucléaire. 24 h après un tel traitement (*fig.* 4), l'organe a perdu toute structure, l'épithélium interne a disparu et toutes les cellules se sont dissociées. Les noyaux sont très altérés, mais on ne note aucune pycnose. Il n'y a pas de mitose. Cet aspect se conserve jusqu'au 6e jour de culture.

c. Ypérite 60 mM. — 30 mn après une imprégnation d'ypérite azotée à la dose de 60 mM (*fig.* 6), on remarque la disparition des microvillosités, les noyaux présentent les mêmes altérations que celles qu'on observe 2 h après

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Intestin normal de 11 jours cultivé 2 h. (G × 188.)

Fig. 2. — Intestin fixé 2 h après application d'ypérite 12 mM. (G × 188.)

Fig. 3. — Intestin fixé 2 h après application d'ypérite 60 mM. (G × 188.)

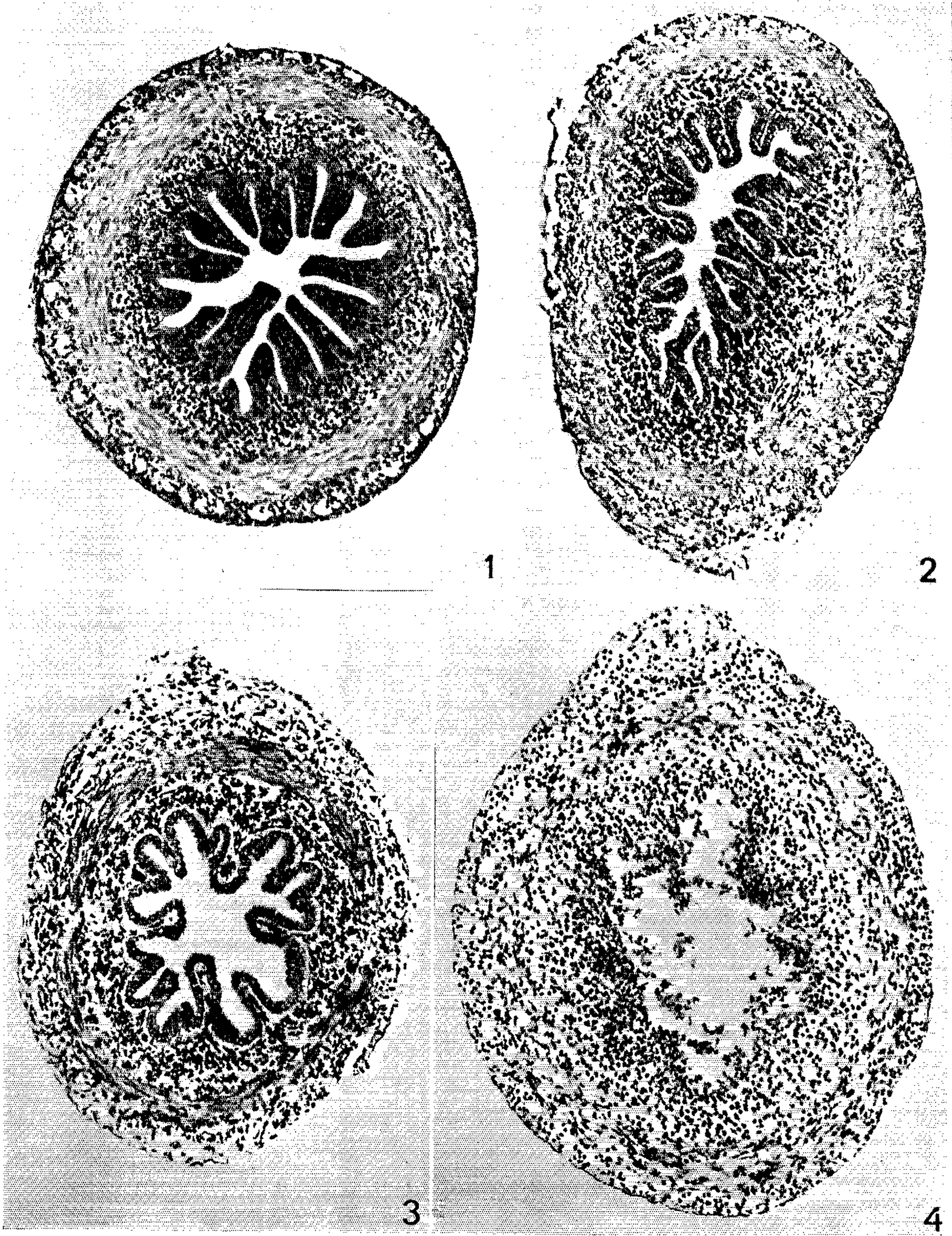
Fig. 4. — Intestin fixé 24 h après application d'ypérite 12 mM. (G × 188.)

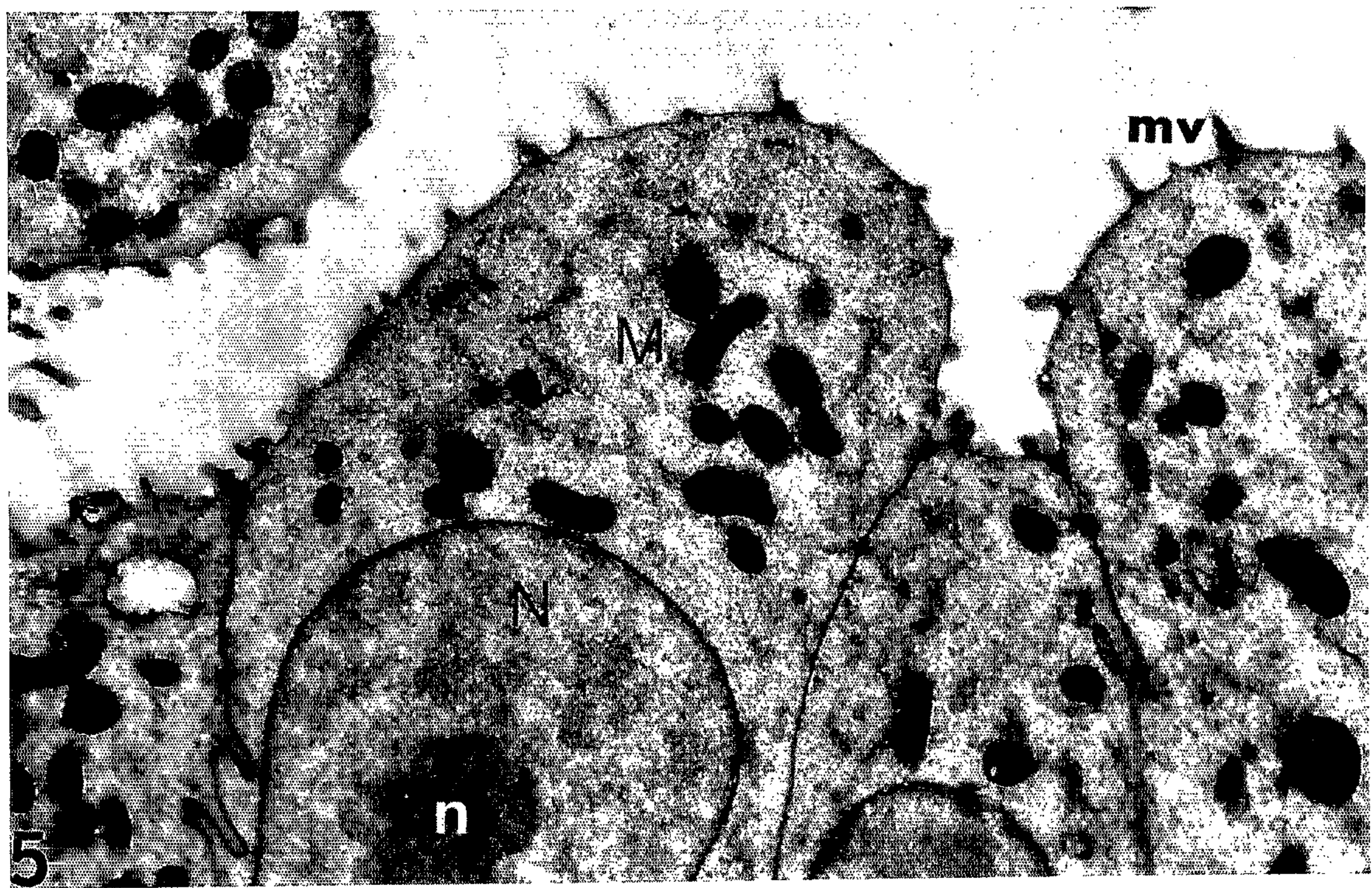
Fig. 5. — Cellules épithéliales d'un intestin normal. N, noyau; *n*, nucléole; M, mitochondrie; *mv*, microvillosités. (G × 10 125.)

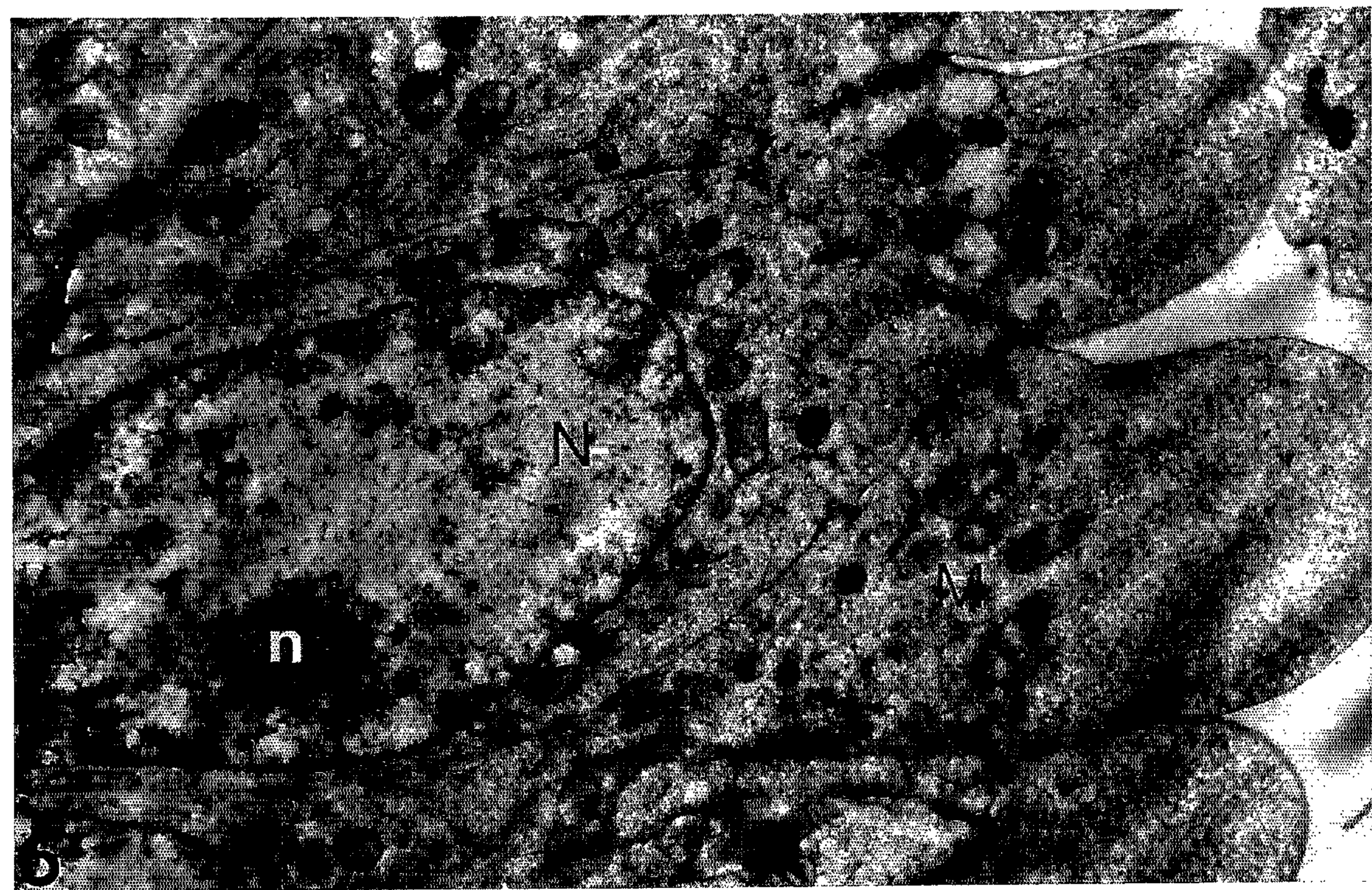
Fig. 6. — Cellules épithéliales d'un intestin fixé 30 mn après application d'ypérite azotée 60 mM. (G × 11 215.)

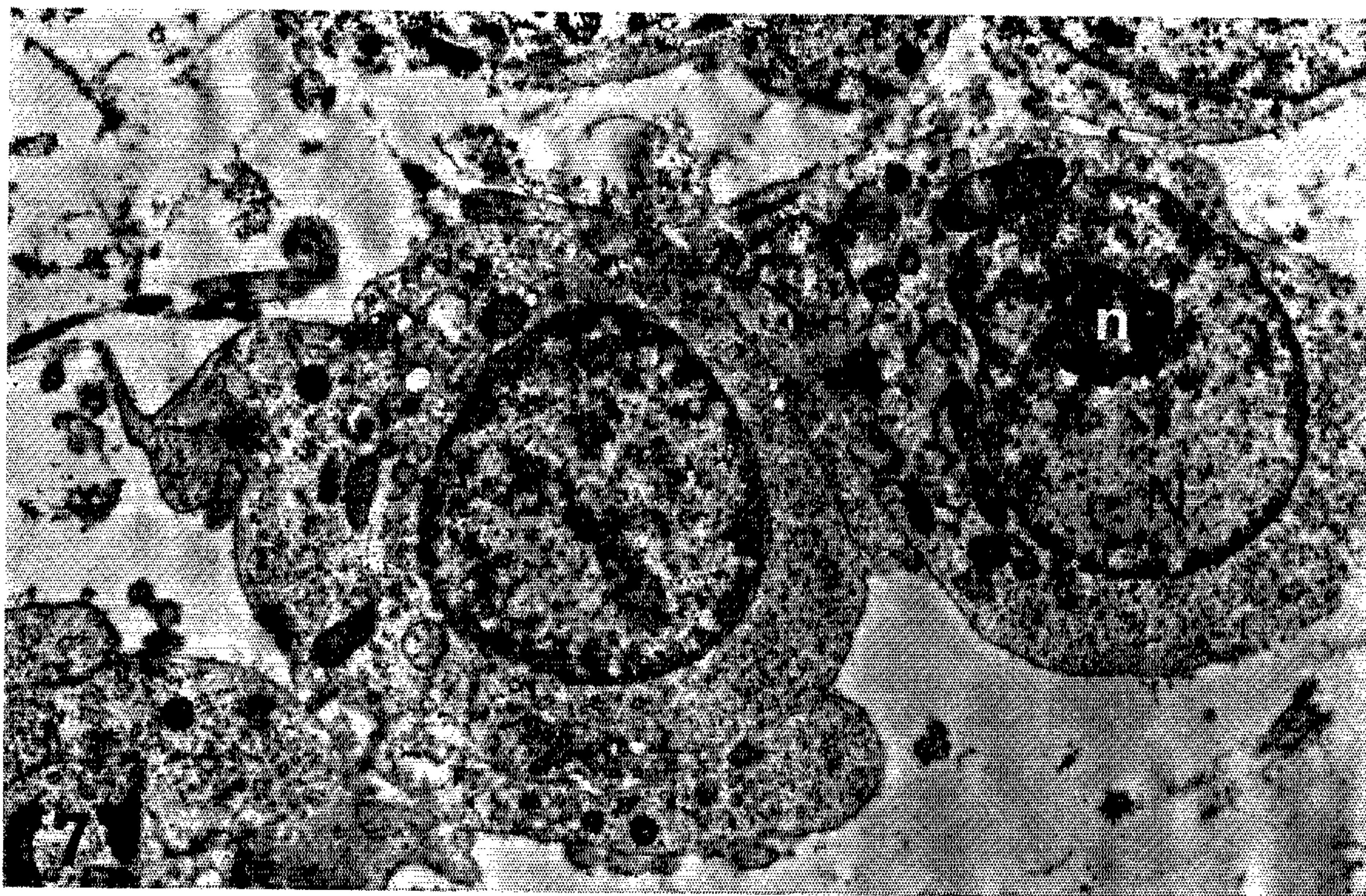
Fig. 7. — Cellules mésenchymateuses d'un intestin fixé 2 h après application d'ypérite azotée 12 mM. (G × 8 775.)

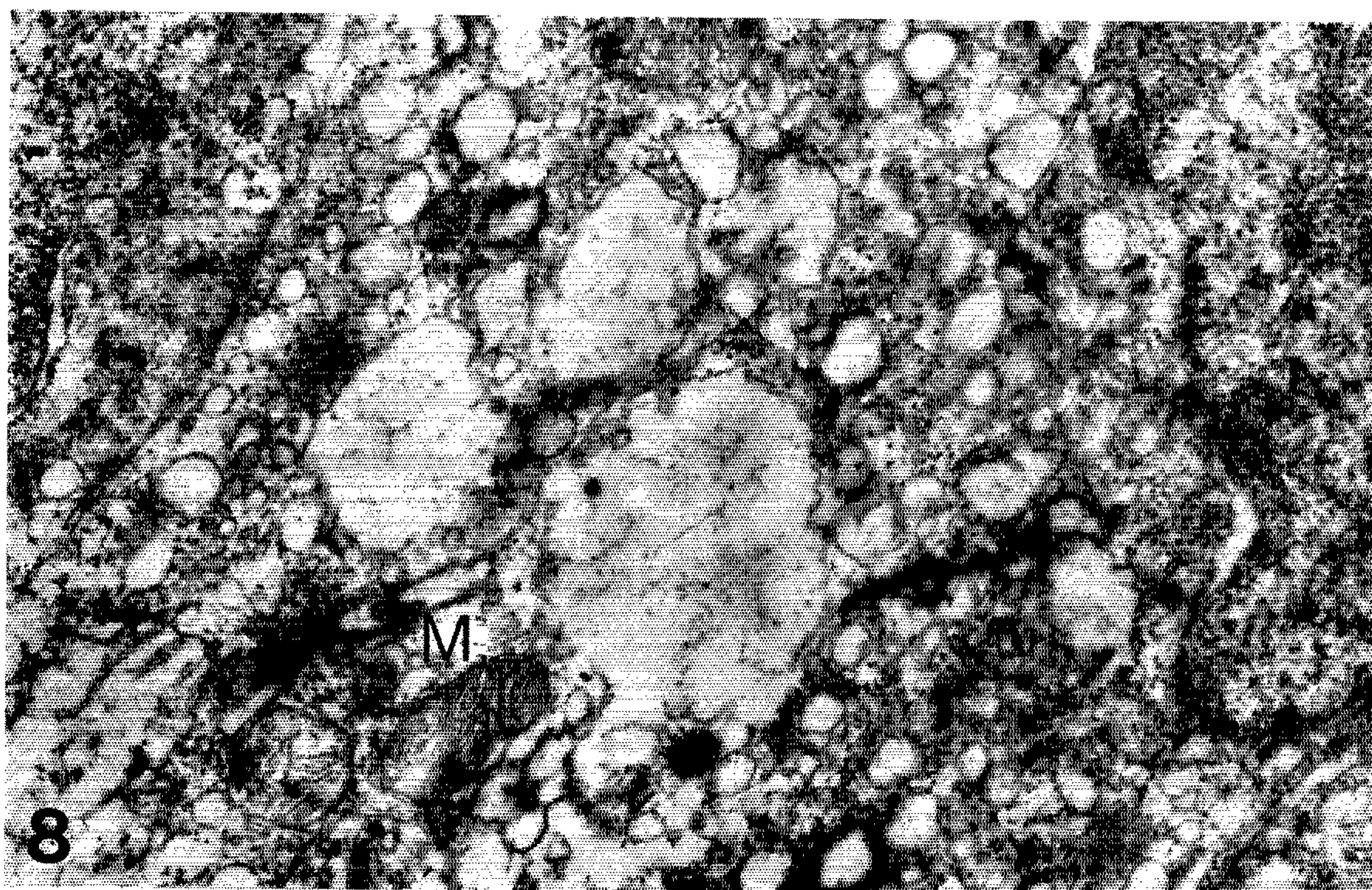
Fig. 8. — Plage cytoplasmique d'une cellule fixée 2 h après application d'ypérite azotée 60 mM. (G × 31 800.)


1
2
3
4


mv
M
N
n
5


N
M
n
6


n
7


M
8

une dose de 12 mM, les cellules mésenchymateuses et musculaires sont dissociées et les mitochondries très éclaircies. 2 h après un tel traitement (*fig.* 3), l'organe n'a pas encore perdu sa structure, on distingue encore les villosités épithéliales et les couches musculaires, mais on remarque, en plus des phénomènes décrits ci-dessus, de nombreuses vacuoles intracytoplasmiques (*fig.* 8).

2° Consommation d'oxygène. — Les résultats concernant l'influence de l'ypérite azotée sur la respiration de l'intestin sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau I.

Action de l'ypérite azotée à différentes concentrations sur la consommation d'oxygène de l'intestin embryonnaire cultivé in vitro.

Concentration en ypérite (poids).	Molarité (mM).	Rapport des respirations avant et après traitement (%).	Inhibition respiratoire (%).	Nombre de mesures.
5.10^{-5}	0,3	100	0	5
5.10^{-4}	3	85	15	5
2.10^{-3}	12	66	34	19
1.10^{-2}	60	44	56	6

Ces résultats montrent que, à partir d'une certaine concentration qui se situe au voisinage de 1 mM, la consommation d'oxygène de l'explant

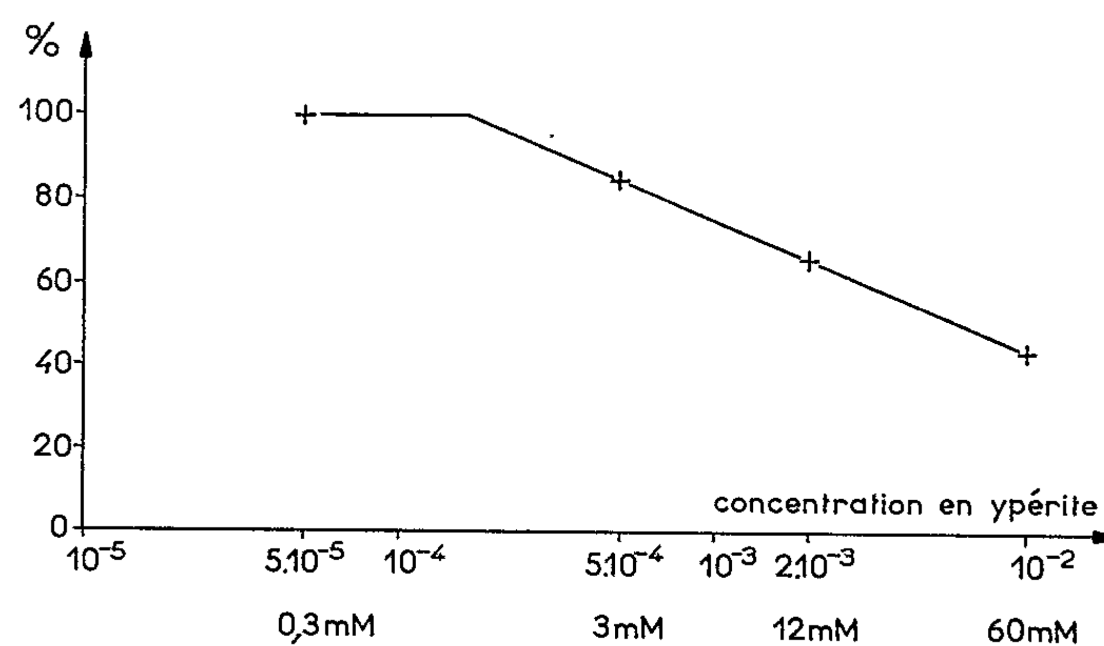


Fig. 9. — Courbe représentative de la consommation d'oxygène d'un explant, exprimée en pourcentage de la respiration du témoin, en fonction de la concentration de la solution d'ypérite appliquée. (Coordonnées semi-logarithmiques.) Mesures faites pendant une période de 2 h après application d'ypérite.

décroît linéairement avec le logarithme de la dose d'ypérite azotée appliquée (*fig.* 9).

Conclusions. — L'effet inhibiteur de l'ypérite azotée sur la consommation d'oxygène est analogue à l'effet obtenu après une irradiation, on observe une diminution de la consommation d'oxygène immédiatement après

action de l'un ou l'autre de ces agents. Par contre les altérations de structure aux niveaux tissulaire et cellulaire ne sont pas de même nature. On observe en effet, après action de l'ypérite azotée, la dissociation des cellules, quelle que soit leur origine, et la disparition de l'épithélium interne, alors que les rayons X laissent subsister un épithélium sans villosités. Les noyaux cellulaires sont très altérés par l'ypérite azotée, mais on n'observe pas l'apparition de pycnoses, caractéristiques de l'effet des rayons X. La dégénérescence du noyau est de type caryolytique, comme l'a montré B. Salzgeber sur le mésoderme du bourgeon de membre de l'embryon de Poulet traité par l'ypérite azotée (6). Ce travail a été poursuivi grâce à l'aide de l'Euratom.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) B. Salzgeber, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 754.
(2) J.-M. Kirrmann, *Bull. Biol.*, 96, 1962, p. 365-463.
(3) J.-M. Kirrmann et G. Le Douarin, *Arch. Sci. Physiol.*, 18, 1964, p. 383.
(4) G. Le Douarin et J.-M. Kirrmann, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2917.
(5) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas rep. biol. med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(6) B. Salzgeber, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2149.

(Laboratoire d'embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S., 11, place Marcellin-Berthelot, Paris, 5e.)

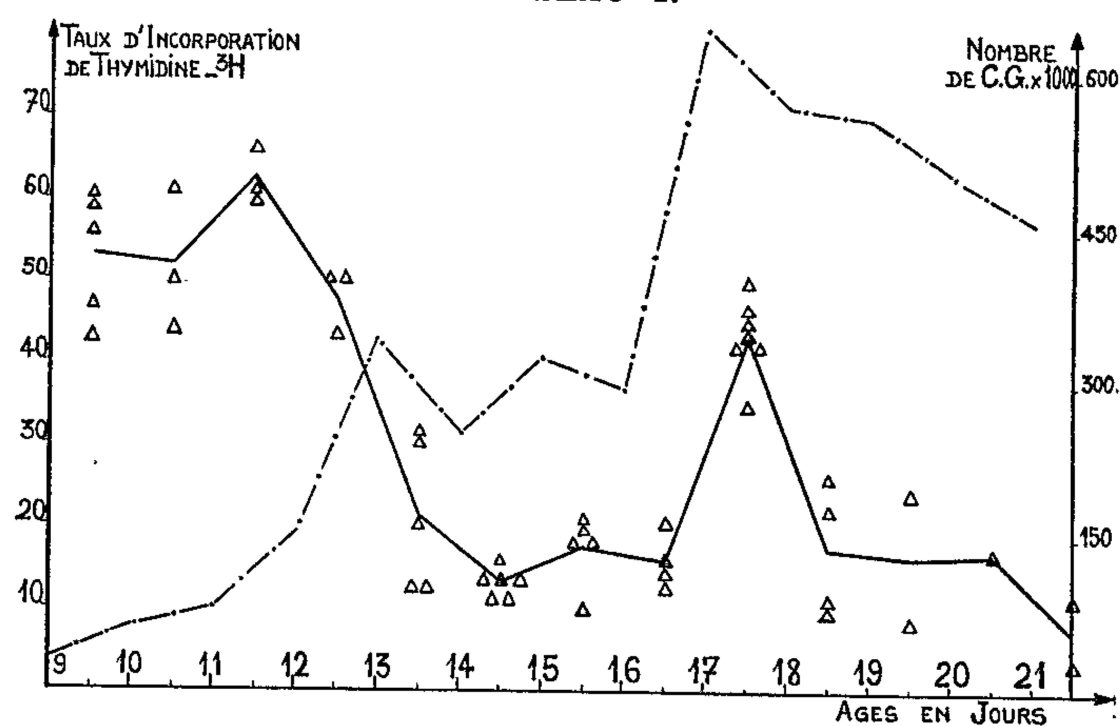
EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'incorporation de thymidine tritiée par les cellules germinales de l'ovaire embryonnaire de Poulet, en culture* in vitro. Note (*) de MM. **Marc Callebaut** et **Régis Dubois**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des fragments d'ovaires d'embryon de Poulet sont cultivés *in vitro* en présence de thymidine tritiée. Less ynthèses de DNA, révélées par autoradiographies, mettent en évidence l'hétérogénéité des cellules germinales de l'ovaire. Le cortex du 14e jour de l'incubation fait exception : les ovogonies à noyau réticulé n'incorporent pas la thymidine.

La représentation graphique des variations du taux d'incorporation de thymidine aux différents stades du développement montre deux pics : le premier correspond à la phase d'intense multiplication des ovogonies; la signification du second pic n'est pas élucidée.

Si la synthèse de DNA dans les cellules germinales femelles de l'embryon de Mammifère a fait l'objet de nombreux travaux, rien n'a encore été tenté, dans ce sens, chez l'embryon d'Oiseau.

Tableau I.



——————— Taux d'incorporation de thymidine tritiée en fonction de l'âge des explants;
———·——— Nombre moyen de cellules germinales de l'ovaire embryonnaire à différents stades du développement (G. C., Hughes, 1963).

Dans le présent travail, nous avons étudié l'incorporation *in vitro* de la thymidine tritiée par les cellules germinales de l'ovaire embryonnaire du Poulet durant la période qui s'étend du 9e jour de l'incubation jusqu'à l'éclosion.

Méthodes. — Les expériences sont faites sur l'ovaire gauche de l'embryon de Poulet de la race Leghorn blanche. Des bandelettes *transversales* prélevées dans la partie moyenne de la gonade sont cultivées pendant 18 à 20 h sur le milieu standard de Wolff et Haffen (1952) (1), additionné de thymidine tritiée à la concentration de 4 μCi par millilitre de milieu (A. S. : 3 300 m Ci/m M, Section des Molécules marquées, Saclay). Les explants sont fixés à l'alcool acétique (alcool éthylique 95 %, 3 vol; acide acétique glacial, 1 vol). Les coupes de 5 μ sont traitées par l'acide

perchlorique à 2,5 % pendant 20 mn à 0°C afin d'éliminer les petits nucléotides et le précurseur radioactif non incorporé, puis abondamment rincées à l'eau distillée. Elles sont enfin émulsionnées par immersion (méthode du « dipping », Caro, 1962) (2), sans séchage préalable. Les émulsions nucléaires employées sont des types K 5 et L 4 de Ilford. Après l'exposition qui varie de 10 à 15 jours et le développement de l'émulsion, les coupes sont colorées à l'hématoxyline-éosine.

Résultats. — 1° *Résultats histologiques.* — On voit une forte incorporation de thymidine tritiée dans les fragments d'ovaires de 9, 10, 11 et 12 jours d'incubation cultivés 20 h sur le milieu radioactif (*fig.* 1). Nous verrons plus loin sa signification.

Les fragments d'ovaire de 13 jours montrent un marquage moins important et irrégulier (*fig.* 2 et 3). La radioactivité apparaît dans la médullaire, dans quelques cellules de l'épithélium germinatif et dans les travées qui séparent les cordons. La plupart de ceux-ci ne montrent pas de marquage dans les cellules germinales qu'ils contiennent. De rares cordons se marquent intensément, mais à l'intérieur d'un même cordon, toutes les ovogonies incorporent activement le précurseur de DNA (*fig.* 3).

Le cortex de 14 jours présente une remarquable homogénéité : les ovogonies qui le composent ont alors un noyau vésiculeux et clair; c'est le stade dit « à noyau réticulé ». Ces noyaux n'incorporent pas la thymidine. Les illustrations (*fig.* 4 et 5) montrent bien la bande claire du cortex, non marqué, entre l'épithélium germinatif et la médullaire intensément radioactifs.

A 15 et 16 jours, on assiste à une faible reprise de l'incorporation de la thymidine (*fig.* 6). La radioactivité réapparaît de façon irrégulière dans quelques cellules germinales (C. G.) réparties dans différents cordons. L'homogénéité qui caractérisait les ovogonies du stade précédent n'existe plus : les différences qui apparaissent quant à la synthèse de DNA dans le cortex soulignent la diversité des C. G.

Cette reprise de l'incorporation s'accentue et passe par un maximum entre les 17e et 18e jours (*fig.* 7, 8 et 9). La figure 7 représente une vue

Explication des Planches.

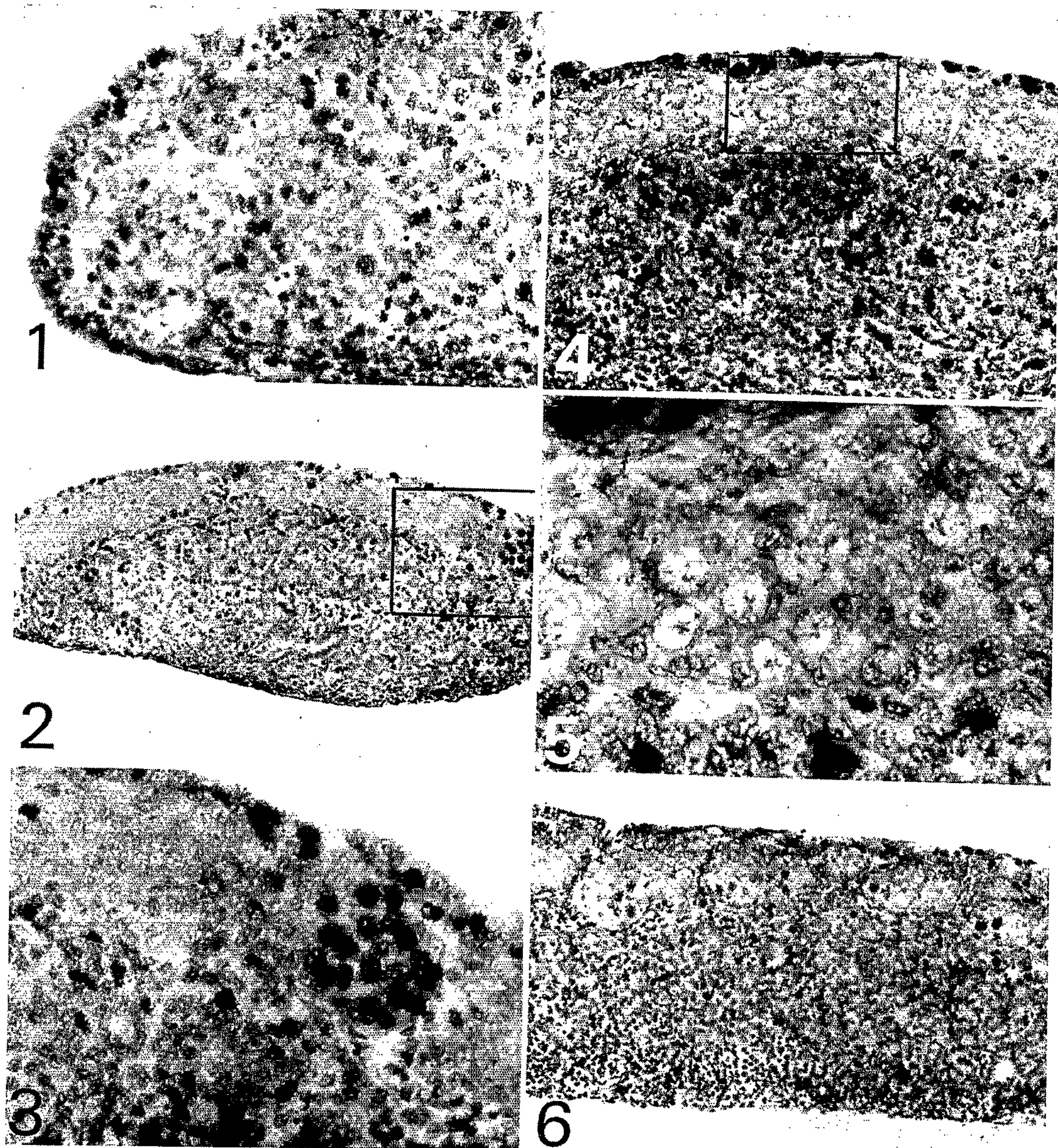
(Tous ces explants sont cultivés 20 h sur le milieu radioactif.)

Fig. 1. — Ovaire de 12 jours; forte incorporation de thymidine tritiée (taux : 50 %). Remarquer l'hétérogénéité du marquage dans les différents nids à ovogonies. (G × 300).

Fig. 2 et 3. — Ovaire de 13 jours. Marquage moins abondant que précédemment et limité à quelques cordons (*fig.* 2) (G × 125). Dans un cordon, l'incorporation du précurseur de DNA est intense et synchrone (*fig.* 3) (G × 370).

Fig. 4 et 5. — Ovaire de 14 jours. Fort marquage dans l'épithélium germinatif et la médullaire. Cortex non radioactif (*fig.* 4) (G × 185). Les noyaux « vésiculeux » ne synthétisent pas de DNA (*fig.* 5) (G × 700).

Fig. 6. — Ovaire de 16 jours. Réapparition discrète de la radioactivité (taux : 14 %) dans quelques C. G. dispersées. (G × 166.)


1
2
3
4
5
6

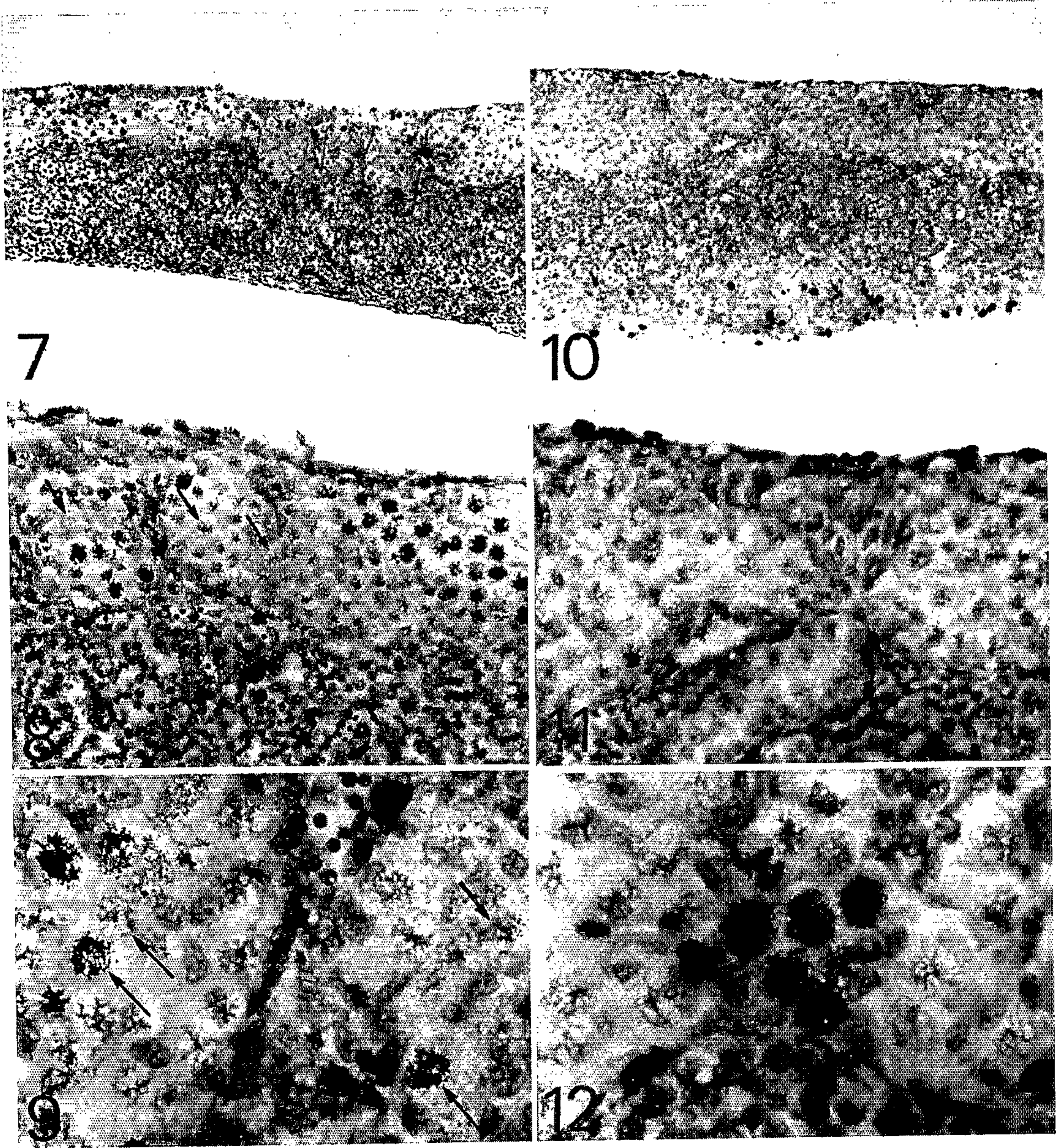

7
10
8
11
9
12

Fig. 7, 8 et 9. — Ovaire de 17 jours. La reprise de l'incorporation s'accentue (taux : 46 %). De nombreuses C. G., dans différents cordons, synthétisent du DNA (*fig.* 7) (G × 110). Les noyaux montrent une grande hétérogénéité dans l'aspect de leur chromatine (↑) (*fig.* 8) (G × 280) et dans l'intensité de leur marquage (↑) (*fig.* 9) (G × 700).

Fig. 10 et 11. — Ovaire de 18 jours. Il n'y a plus de radioactivité dans le cortex (*fig.* 10) (G × 110). De nombreux ovocytes sont entrés en méiose (*fig.* 11) (G × 350).

Fig. 12. — Même explant que précédemment. Quelques rares C. G. ont intensément incorporé la thymidine tritiée. Elles voisinent avec les ovocytes en prophase méiotique. (G × 700.)

générale d'un explant de 17 jours. On voit que le cortex — qui ne révélait aucune radioactivité à 14 jours — renferme un grand nombre de C. G. à noyaux fortement radioactifs. De plus forts grossissements permettent de reconnaître une grande hétérogénéité dans les noyaux des ovogonies d'un même cordon ou de cordons voisins : certains ont une chromatine rétractée; d'autres sont caractérisés par un réseau de fins filaments de chromatine (*fig.* 8). Des différences apparaissent également dans le marquage : il peut être très intense ou discret (*fig.* 9).

A partir du 18ᵉ jour, l'incorporation du précurseur de DNA décroît de nouveau. Cette décroissance coïncide avec l'apparition de nombreux stades leptotènes de la méiose. Dans un fragment d'ovaire de 18 jours, par exemple, le cortex ne montre plus de radioactivité (*fig.* 10 et 11). Sporadiquement, on rencontre quelques rares C. G. qui ont intensément incorporé la thymidine. Elles voisinent avec les ovocytes en méiose (*fig.* 12).

2° *Résultats numériques.* — Nous avons entrepris, pour chaque stade, le dénombrement des C. G. marquées et non marquées. Pour un explant donné, le rapport (Nombre de C. G. marquées × 100)/(Nombre de C. G. total) définit le *taux d'incorporation* de thymidine tritiée. (Pour chaque explant, nous avons retenu environ 80 coupes; les comptages sont faits sur une dizaine de coupes régulièrement espacées.)

Nous avons représenté graphiquement le taux d'incorporation de thymidine tritiée en fonction de l'âge des explants. Dans cette représentation, il est tenu compte du temps de culture. Nous faisons figurer tous les taux individuels. La courbe passe par les taux moyens (tableau I).

Discussion. — Il est intéressant de comparer la courbe que nous avons obtenue à celle publiée par G. C. Hughes (1963) [3] sur l'évolution du nombre total de C. G. femelles en fonction de l'âge de l'embryon. Nous voyons que la forte incorporation de thymidine aux 9ᵉ, 10ᵉ, 11ᵉ et 12ᵉ jours s'explique par la duplication de DNA nécessaire aux nombreuses mitoses de la phase d'intense multiplication ovogoniale — à allure exponentielle — qui dure jusqu'au 13ᵉ jour.

Au palier qui s'étend entre les 13ᵉ et 14ᵉ jours correspond une zone où les fluctuations numériques de la population germinale demeurent faibles.

Mais c'est le 17ᵉ jour qui mérite une attention particulière : nous enregistrons, à ce stade, un important pic d'incorporation. Quelle

est sa signification ? Il est remarquable qu'à cette période, d'après G. C. Hughes, le nombre de C. G. de l'ovaire double : de 300 000 à 650 000 environ. On pourrait interpréter ces faits en supposant que le brusque accroissement du taux d'incorporation de thymidine est lié à la synthèse de DNA nécessaire au redoublement du nombre de C. G. Mais comme les synthèses de DNA précèdent les mitoses de plusieurs heures, le taux d'incorporation du précurseur devrait montrer un pic entre les 16e et 17e jours : par conséquent, cette explication reste insuffisante. Par ailleurs, de nombreuses figures leptotènes de la prophase méiotique apparaissent à 18 jours A quel moment la synthèse de DNA préparant les processus méiotiques se fait-elle ? Ne peut-on suggérer, *à titre d'hypothèse*, que ce pic d'incorporation tardif traduit la réplication de DNA d'un grand nombre d'ovocytes préméiotiques ? Notre travail ne permet pas de répondre à cette question.

A partir de 18 jours, le taux d'incorporation du précurseur de DNA décroît rapidement tandis que de nombreux ovocytes entrent en méiose.

CONCLUSIONS. — L'incorporation, *in vitro*, de thymidine tritiée par les C. G. d'ovaires d'embryons de Poulet à différents stades du développement montre une grande hétérogénéité dans le comportement de ces cellules vis-à-vis du précurseur de DNA. Il arrive parfois que les synthèses de DNA soient synchrones dans toutes les ovogonies d'un même cordon; mais, dans la plupart des cas, les C. G. marquées sont distribuées irrégulièrement dans un même cordon et dans l'ensemble du cortex. Exceptionnellement, le cortex de 14 jours présente une remarquable homogénéité : les noyaux « vésiculeux » qui caractérisent les ovogonies de ce stade n'incorporent pas la thymidine.

L'étude des variations du taux d'incorporation de thymidine tritiée en fonction de l'âge des explants permet de dégager les traits généraux de l'évolution du cortex ovarien. Du 9e au 12e jour de l'incubation, les taux d'incorporation sont très élevés et correspondent à la phase de multiplication exponentielle des ovogonies. Entre 12 et 16 jours, les pourcentages de C. G. radioactives s'affaiblissent pour passer par un minimum du 14e jour. Le taux d'incorporation de thymidine s'accroît brusquement entre 17 et 18 jours et l'on voit apparaître un marquage irrégulier (intense ou discret) et hétérogène des C. G. La signification de ce pic tardif dans les synthèses de DNA n'est pas élucidée.

Ce travail a été poursuivi grâce à l'aide de l'EURATOM.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) Ét. WOLFF et K. HAFFEN, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(2) L. G. CARO et R. P. VAN TUBERGEN, *J. Cell. Biology*, 15, 1962, p. 173-188.
(3) G. C. HUGHES, *J. Embryol. exp. Morph.*, 11, 1963, p. 513-536.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France, 49 bis, avenue de la Belle-Gabrielle, Nogent-sur-Marne, Val de Marne.)

EMBRYOLOGIE CHIMIQUE. — *Sur la régression du canal de Müller mâle de l'embryon de Poulet : localisation de la phosphatase acide au microscope électronique* [1]. Note (*) de Mme **Denise Scheib**, présentée par M. Étienne Wolff.

Après la biochimie et l'histochimie, le microscope électronique permet de préciser la localisation intracellulaire de la phosphatase acide. Le produit de réaction de cette hydrolase se trouve dans les différentes structures apparentées aux lysosomes ainsi que dans certaines vésicules et saccules de l'appareil de Golgi. Les nombreuses vacuoles autophagiques qui apparaissent dans le tissu en régression et qui sont très riches en phosphatase acide confirment l'importance des phénomènes d'autophagie intracellulaire.

La présence de phosphatase acide dans le canal de Müller a permis de présumer l'existence de lysosomes dans ces organes. Plusieurs hydrolases acides, caractéristiques de ces particules, y existent sous forme masquée, sédimentable par ultracentrifugation [(2), (3)]. Dans le canal mâle en régression, il se produit une activation de ces enzymes qui se traduit par leur passage de la forme particulaire à la forme soluble. Cette libération peut être obtenue expérimentalement après divers traitements modifiant l'intégrité des lysosomes — ainsi qu'à partir d'homogénats de canaux de Müller indifférenciés incubés en présence de divers stéroïdes (4). Sur des coupes à congélation de canaux fixés, la lyse qui accompagne la régression se manifeste par l'augmentation de la taille des granulations à phosphatase acide (5). Au microscope électronique, on constate l'apparition d'importantes lésions cytoplasmiques (vacuoles autophagiques).

Le but de ce travail a été de vérifier la localisation intracellulaire de la phosphatase acide à l'aide du microscope électronique.

Des canaux de Müller mâles et femelles de 9 jours ont été fixés à la glutaraldéhyde 3-5 % dans du tampon cacodylate 0,1 M, à froid, pendant 60-120 mn. La phosphatase acide est mise en évidence en incubant des coupes de 40 μ, pendant 25 mn à 37°C, dans le substrat de Gomori en présence de 5 % de saccharose. Pour le contrôle de la réaction au microscope optique, le précipité de plomb est visualisé sur coupes par le sulfure d'ammonium. Pour le microscope électronique, les coupes incubées et lavées sont postfixées pendant 30 mn à 0°C, avec le liquide de Palade à 2 % d'acide osmique et additionné de saccharose. Après déshydratation, les coupes sont inclues à l'épon 812. Des coupes ultra-fines, débitées au microtome Porter-Blum automatique, sont montées sur grilles sans film, colorées à l'étuve à l'acétate d'uranyle et observées avec un microscope R.C.A.

Dans le canal de Müller de 9 jours, mâle ou femelle, le produit de réaction de la phosphatase acide est localisé au niveau des structures apparentées aux lysosomes. Dans l'appareil de Golgi, certaines petites vésicules sont très actives et souvent l'un des saccules renferme un dépôt très dense de

plomb; cet ensemble pourrait correspondre au GERL (Golgi-Ergastoplasme-Lysosome) de Novikoff. Le noyau, les mitochondries et l'ergastoplasme rugueux sont par contre toujours exempts de produit de réaction (*Pl.* I).

Au cours de la régression du canal mâle, les vacuoles autophagiques ou cytolysomes qui apparaissent dans le cytoplasme des cellules épithéliales sont très riches en phosphatase acide. L'activité de cette enzyme s'étend à toute la masse de la vacuole, à l'exception des gouttelettes lipidiques; à travers le dépôt extrêmement dense de phosphate de plomb, on peut deviner la présence de structures et de membranes englobées par la vacuole (*Pl.* II).

Dans le tissu conjonctif (mésenchyme), des groupes de cellules lésées présentent également des zones de très forte activité — soit au niveau de plages très denses et bien délimitées — soit sous forme de réaction diffuse (*Pl.* III). Le degré de préservation des tissus incubés et l'intensité de la réaction ne permettent cependant pas toujours de préciser avec certitude la limite et la structure exacte des foyers d'activité phosphatasique.

La présence de vacuoles autophagiques séquestrant d'importantes aires cytoplasmiques avec des organites en voie de lyse, et leur richesse en phosphatase acide, permettent donc d'affirmer l'existence d'une intense autolyse cellulaire. De ce phénomène, il résulte un rétrécissement du volume cellulaire, et par voie de conséquence une régression de l'organe.

Explication des Planches.

Planche I.

Localisation de la phosphatase acide dans les cellules épithéliales du canal de Müller mâle (images analogues dans le canal de Müller femelle).

1. Région comprise entre le noyau et la lumière (G × 25 040).
2. Région apicale de la cellule (G × 34 910).

3 et 4. Zone de l'appareil de Golgi (G × 34 910); les saccules fortement réactives sont marquées par des flèches grasses.

Planche II.

Phosphatase acide des vacuoles autophagiques apparaissant dans les cellules épithéliales du canal de Müller mâle en régression.

5. Zone comprise entre le noyau et la membrane basale (G × 44 890).
6. Vacuole autophagique de la région sous-nucléaire (G × 58 600).

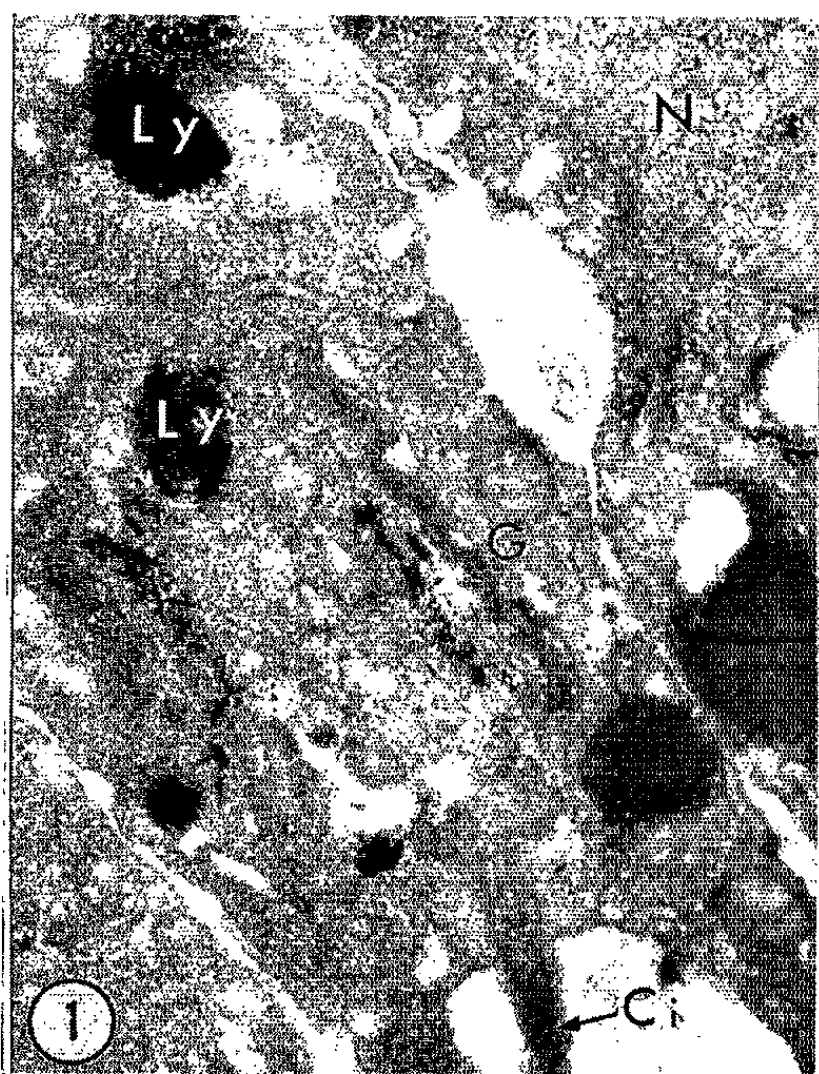
7 et 8. Vacuoles autophagiques situées près du pôle apical du noyau (G × 34 910).

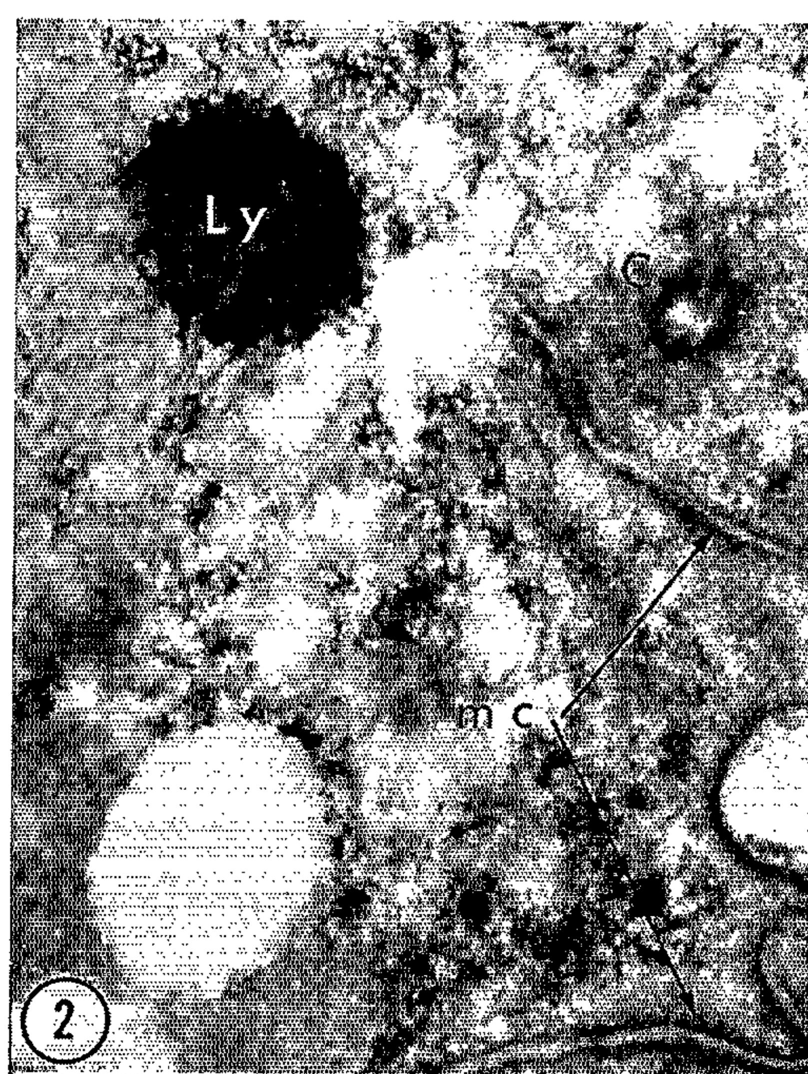
Planche III.

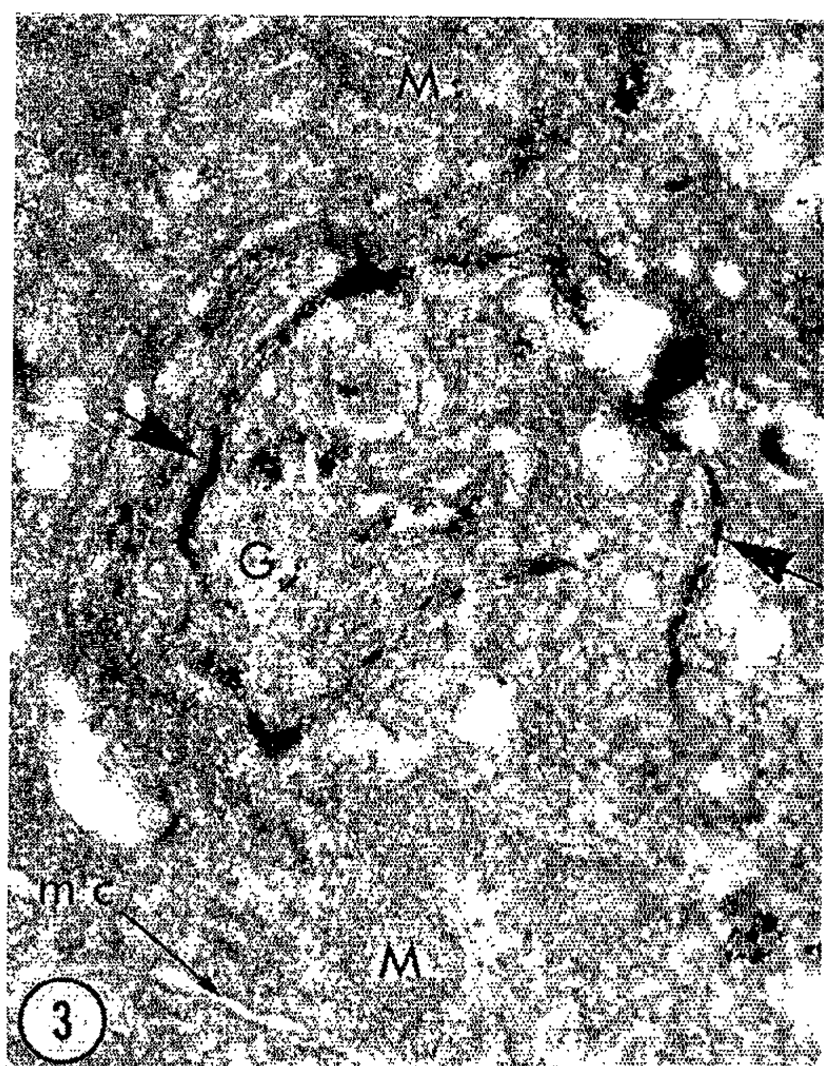
Activité phosphatasique acide des cellules conjonctives du canal mâle en régression.

9. Réaction limitée à des foyers bien délimités (G × 25 040).
10. Réaction plus ou moins diffuse (G × 44 890).

Abréviations : N, noyau, M, mitochondrie; m. c., membrane cellulaire; m. b., membrane basale; G, Golgi; L, lipides; V. A., vacuole autophagique; C, centrosome; Ci, cil; Ly, Lysosome (corps dense).


Ly
N
Ly
G
Ci
1


Ly
C
m c
2


M
G
m c
M
3

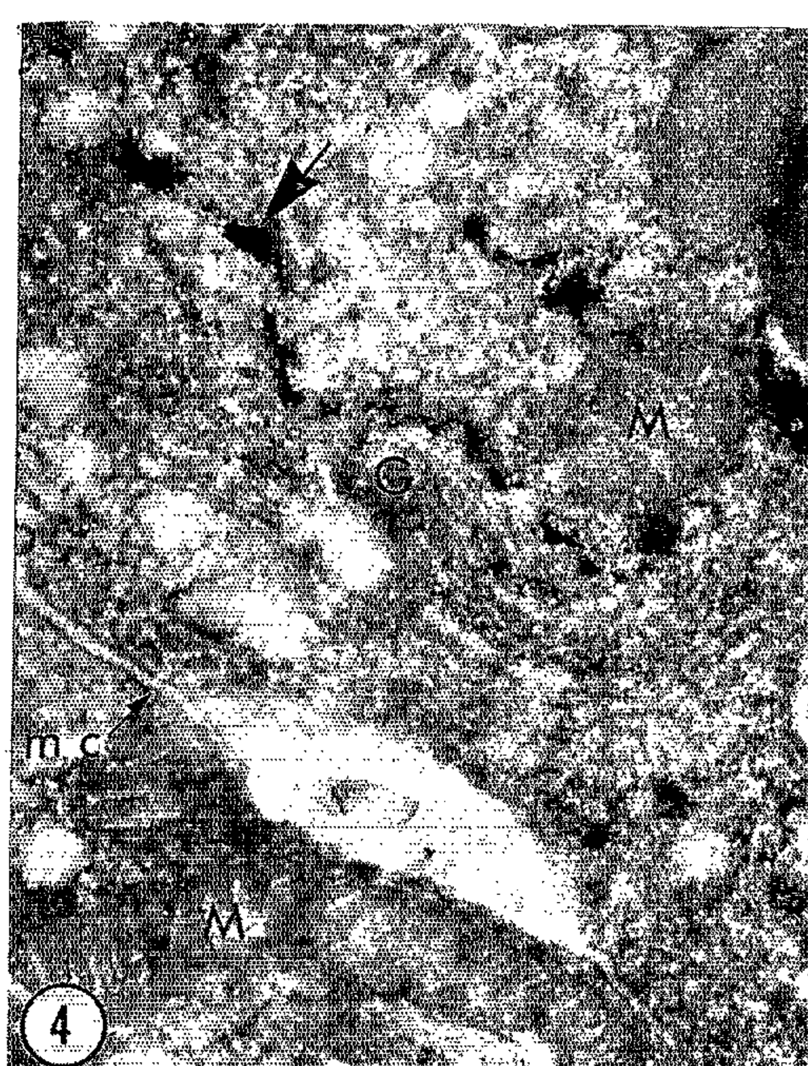
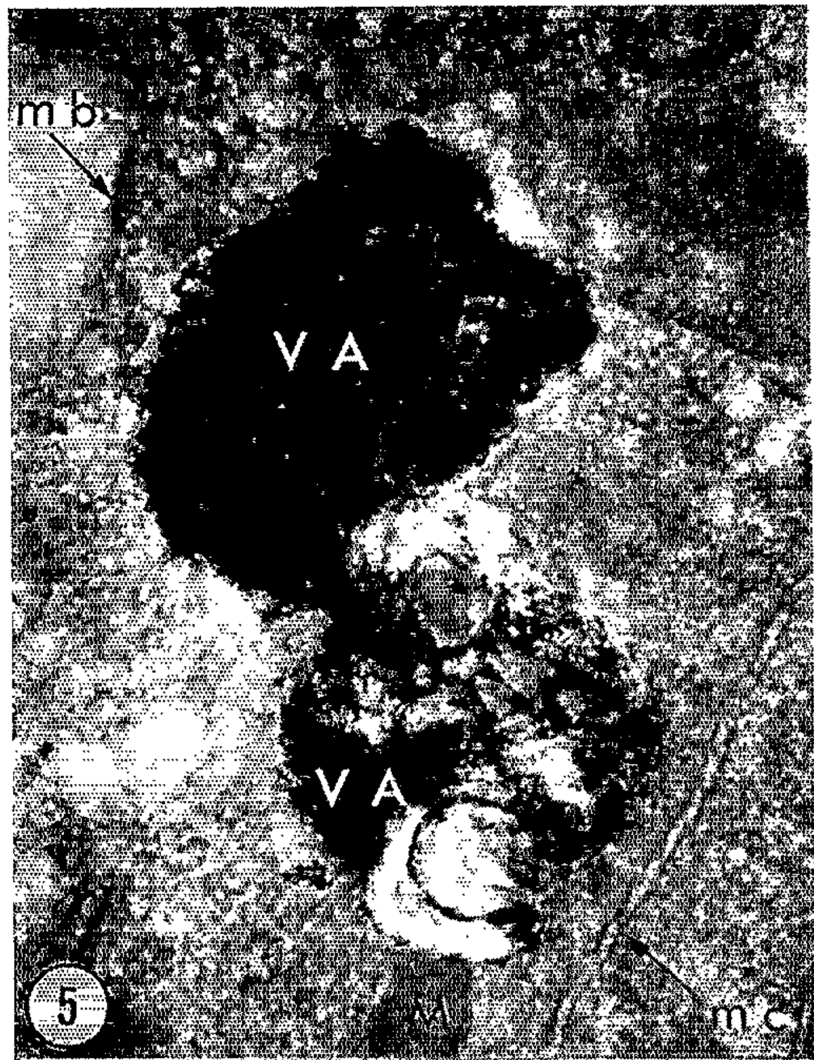
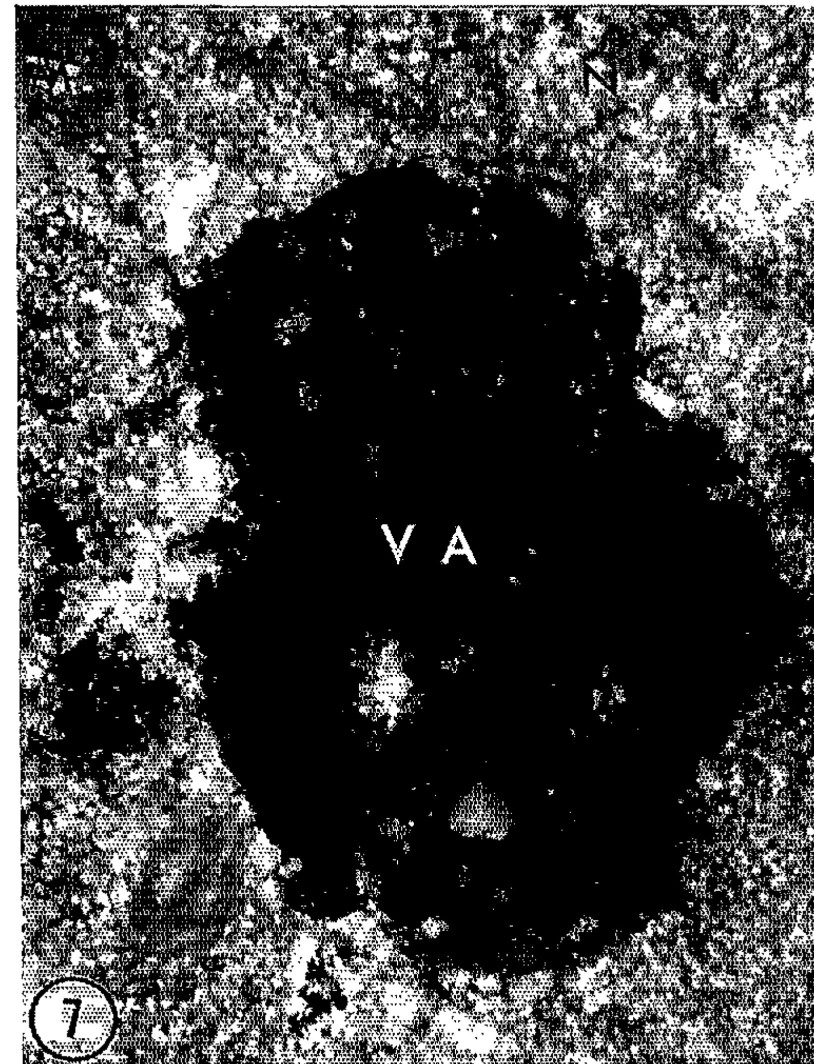
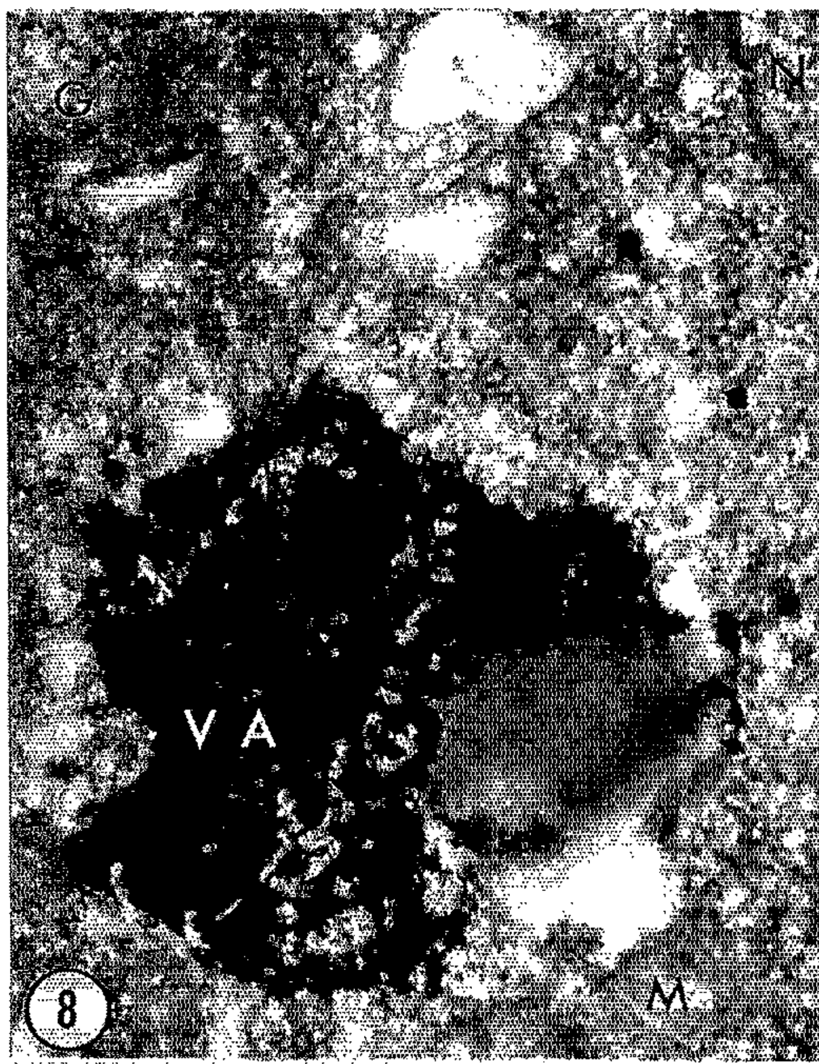

M
G
m c
M
4

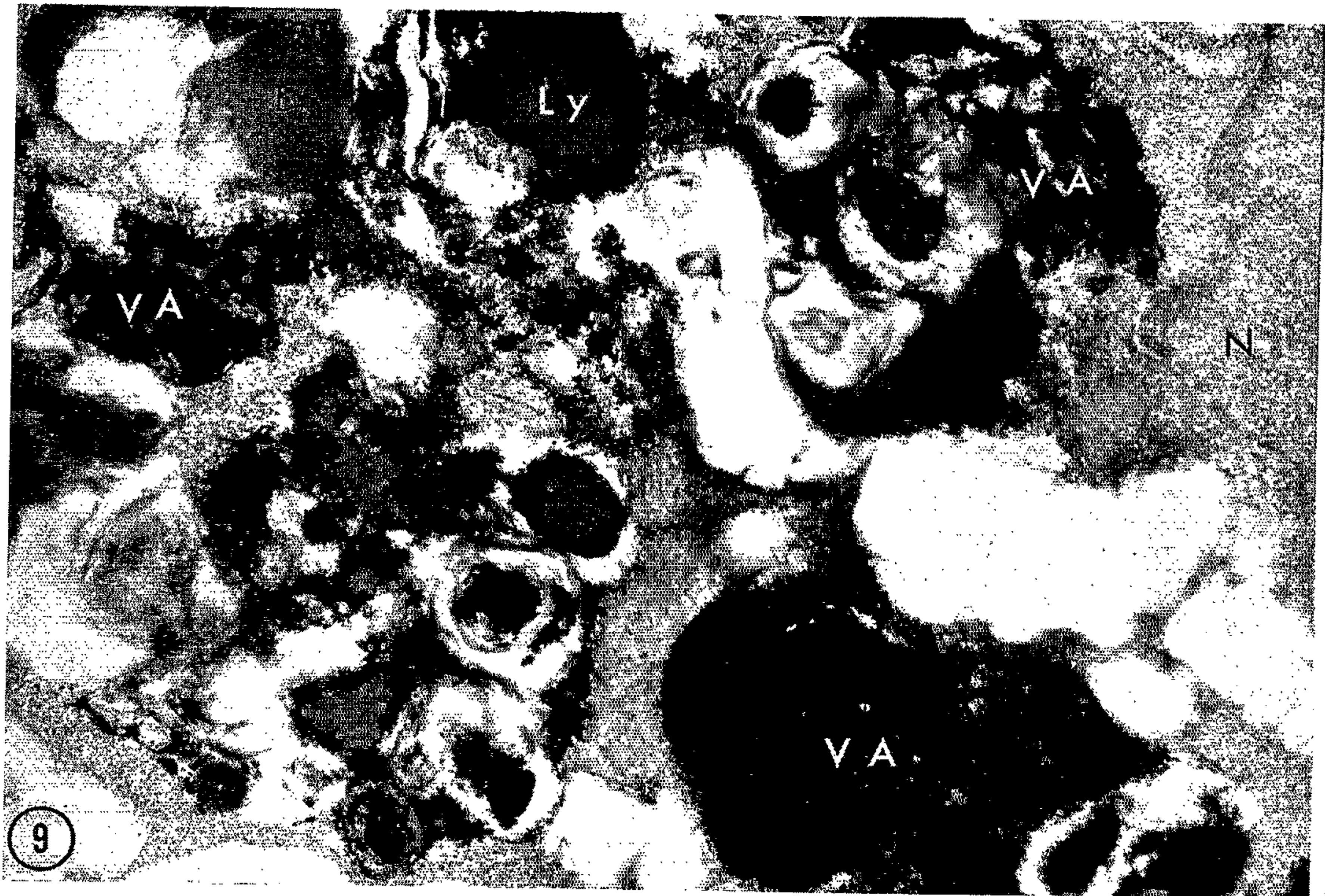
Planche II.

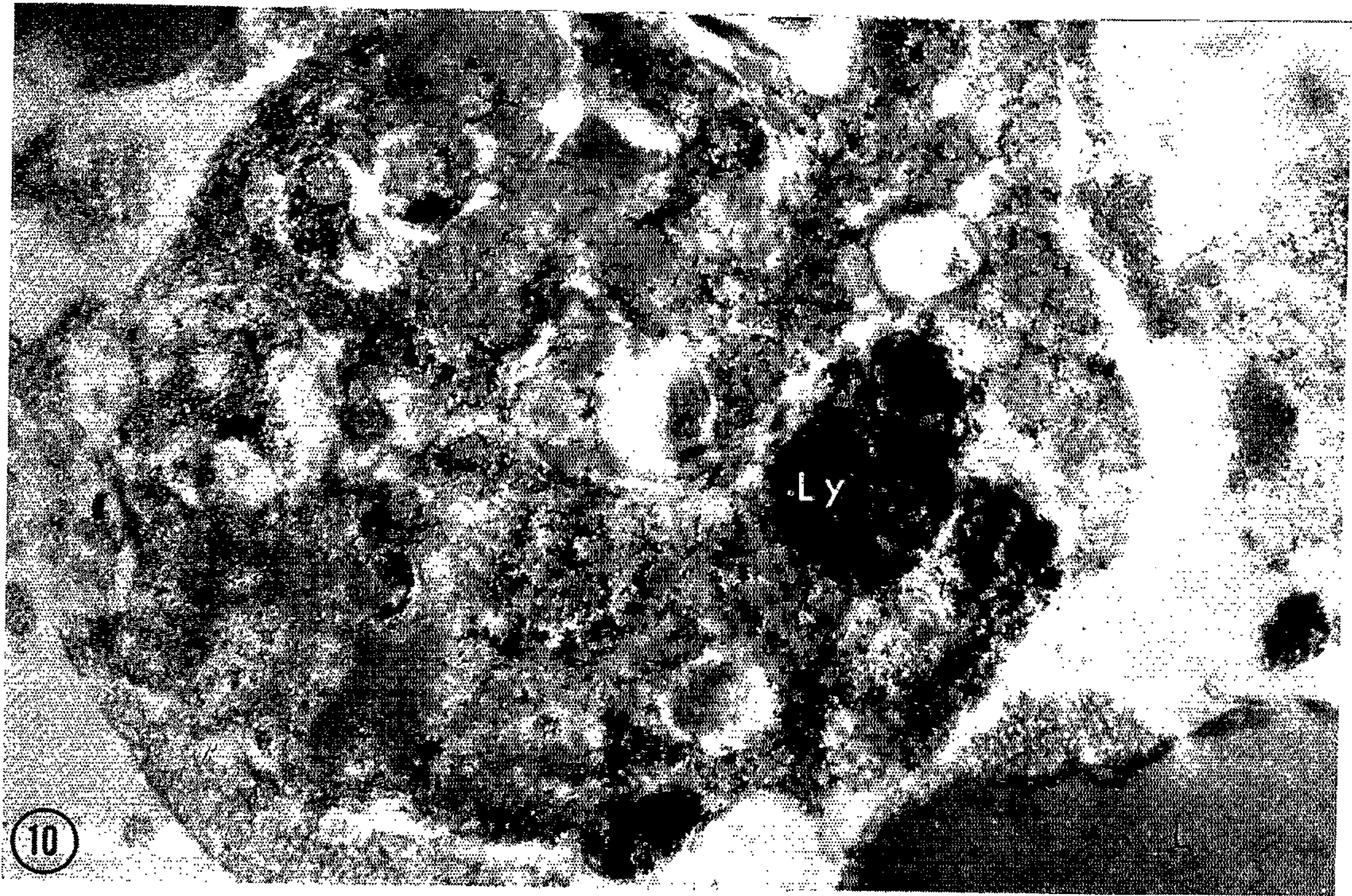









Ly
VA
VA
N
VA
9


Ly
10

En ce qui concerne le mode de formation des cytolysomes et la source de la phosphatase acide de ces structures, on ne peut actuellement que proposer des hypothèses :

1° ou bien certains corps denses ou lysosomes sont touchés dans leur intégrité et la cellule, par un mécanisme de défense, réagit à l'activation des ferments lytiques en formant un système membranaire qui tend à les isoler du reste de la cellule. Par ce processus, d'autres organites sont inclus fortuitement dans ces vacuoles et voués à la lyse. C'est l'hypothèse d'une intervention primaire des lysosomes dans la formation des vacuoles autophagiques et de l'action directe de certaines substances activantes (toxiques, stéroïdes) sur les lysosomes;

2° ou bien d'autres organites sont touchés en premier, soit dans leur intégrité, soit dans leur fonction. La cellule réagit à l'agression en isolant l'aire modifiée dans une membrane capable de sécréter et d'y déverser les ferments nécessaires à sa destruction. Cette hypothèse rejoint celle de Novikoff sur l'origine des différentes structures constituant l'appareil digestif intracellulaire ([7]). Dans ce cas, le rôle principal reviendrait à l'ergastoplasme qui donne naissance à la vacuole, et non à des lysosomes préexistants.

Quoiqu'il en soit, il semble actuellement que la solubilisation des enzymes mise en évidence sur des homogénats de canaux de Müller mâles, soit liée, au moins partiellement, à la présence de ces énormes vacuoles digestives, rendues plus vulnérables, de par leur taille, au procédé mécanique de l'homogénéisation.

La formation des vacuoles autophagiques a été observée en général dans des tissus en voie de transformation, d'involution ou ayant été soumis à des traumatismes ou des intoxications diverses. Si leur présence ne signe pas toujours l'issue fatale de la cellule, elle souligne cependant l'existence d'importants phénomènes d'autophagie cellulaire.

La présence des vacuoles autophagiques dans le canal de Müller mâle en régression renforce également l'hypothèse de la toxicité spécifique des stéroïdes androgènes pour ces organes ([8]).

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) Ce travail a été réalisé grâce à l'attribution à l'auteur, d'une bourse de l'O. T. A. N. lui permettant de séjourner pendant six mois au laboratoire de Pathologie du Albert Einstein College of Medecine à New-York (Professeur A. B. Novikoff).

([2]) D. Scheib et R. Wattiaux, *Devel. Biol.*, 5, 1962, p. 205-217.
([3]) D. Scheib, *Symp. Lysosomes*, Ciba, Londres, 1963, Churchill éd., p. 264-277.
([4]) D. Scheib, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 772.
([5]) D. Scheib, *Annales d'Histochimie*, 9, 1964, p. 99-104.
([6]) D. Scheib, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1252.
([7]) A. B. Novikoff, E. Essner et N. Quintana, *Feder. Proceed.*, 23, 1964, p. 1010-1022.
([8]) Ét. Wolff, *Experientia*, 9, 1953, p. 121-133.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du C. N. R. S. et du Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Libération de lacticodéshydrogénase (LDH) par le cœur de Rat sous l'action de milieux hyperpotassiques.* Note (*) de MM. **Jean Delahayes, Joël de Leiris** et **Édouard Coraboeuf**, présentée par M. Alfred Fessard.

Les milieux hyperpotassiques agissant sur le cœur de Rat isolé et perfusé provoquent une augmentation de la libération de lacticodéshydrogénase. Cette augmentation est d'autant plus grande que la teneur en potassium du milieu est plus élevée.

En 1954, La Due et coll. [1] mirent en évidence la libération d'enzymes (« glutamic oxalacetic transaminase », G O T) à la suite des infarctus du myocarde. Par la suite, d'autres travaux [2] décelèrent l'apparition dans le plasma, lors de ces affections, de nombreuses autres enzymes et notamment de la lacticodéshydrogénase LDH [3].

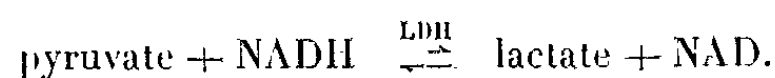
Pour certains auteurs [4], ces fuites enzymatiques étaient la preuve d'une nécrose cellulaire totale; pour d'autres, tel Bacq [5], ce phénomène ne traduirait pas nécessairement un processus nécrotique mais constituerait un signe précoce de souffrance cellulaire.

Nous nous sommes demandés dans quelles conditions des modifications contrôlées de perméabilité membranaire permettaient la libération d'enzymes, sans que le fonctionnement des cellules puisse être pour autant considéré comme perturbé de manière apparemment définitive. Nous nous sommes adressés dans cette intention au cœur de Rat soumis à l'action de milieux hyperpotassiques, connus pour imposer aux cellules des modifications de la polarisation membranaire accompagnées de perturbations importantes de leurs perméabilités.

On utilise comme matériel le cœur de Rat adulte isolé et perfusé, selon la technique de Langendorff [6], par une solution physiologique à 37°C saturée d'oxygène pur (composition de la solution physiologique en millimoles par litre : NaCl, 131; KCl, 5,6; $CaCl_2$, 2,16; NaH_2PO_4, 0,6; $NaHCO_3$, 11,9; $MgCl_2$, 0,24; glucose, 11; eau bidistillée, q. s. p. 1 l.).

On réalise des dépolarisations membranaires en substituant pendant un temps bref (2 à 4 mn) au liquide contenant normalement 5,6 mM/l de KCl, des solutions physiologiques 2, 3 et 5 fois plus concentrées en KCl.

L'enregistrement simultané du mécanogramme et du débit coronaire permet de suivre l'état physiologique de la préparation et de déterminer ainsi le degré de réversibilité des agressions subies par le tissu. Le perfusat est recueilli par fractions de volume constant (3 ml) sur lesquelles on effectue le dosage de LDH selon la méthode automatique (Auto-Analyzer Technicon) préconisée par Schwartz, Kessler et Bodansky [7]. Le dosage est fondé sur la réaction d'oxydation du NADH en NAD :



$$\text{pyruvate} + \text{NADH} \overset{\text{LDH}}{\rightleftharpoons} \text{lactate} + \text{NAD}.$$

La diminution d'absorption à 340 mμ rend compte de la quantité de NADH transformée et ainsi de la quantité de LDH intervenue. Les valeurs obtenues sur l'enregistrement sont comparées à une gamme de référence de LDH purifiée.

Dans l'expérience de la figure 1, nous avons soumis le cœur à l'action de milieux hyperpotassiques (KCl × 5, soit 28 mM/l). Les actions sont suivies d'une récupération généralement satisfaisante et l'on peut considérer que l'état fonctionnel des cellules n'a été que peu modifié dans la durée de l'expérience.

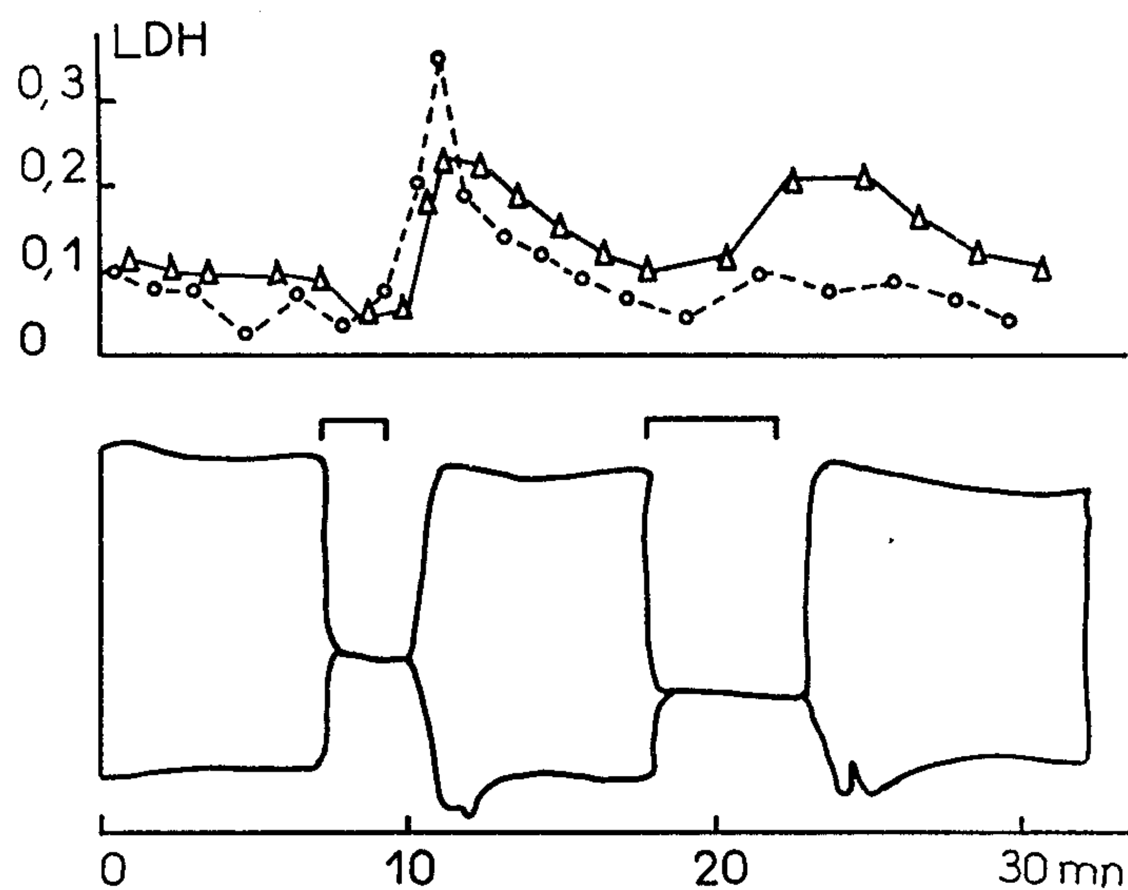


Fig. 1. — Effets de perfusions par un milieu hyperpotassique (28 mM/l de KCl) sur le mécanogramme cardiaque et la libération de LDH.

En haut :

— Triangles : concentration de la LDH dans le perfusat (μg/ml);

— Cercles : quantité de LDH libérée par unité de temps (μg/mn).

En bas : Contour du mécanogramme enregistré au cours de l'expérience. Les crochets horizontaux correspondent aux perfusions par le milieu hyperpotassique.

Des résultats analogues ont été obtenus dans des expériences où nous avons utilisé des milieux hyperpotassiques de concentrations en potassium progressivement croissantes : KCl × 2 (soit 11,2 mM/l); KCl × 3 (soit 16,8 mM/l); KCl × 5 (soit 28 mM/l).

Nous avons observé dans tous les cas (*fig.* 2, *à gauche*) :

a. qu'une faible libération de LDH se produit dans les conditions normales de perfusion;

b. qu'une augmentation de la concentration en LDH dans le perfusat apparaît toujours sous l'action des milieux hyperpotassiques;

c. que cette augmentation est d'autant plus grande que la teneur en potassium du milieu est plus élevée.

Nous nous sommes demandés si cette augmentation de concentration en LDH dans le perfusat correspondait à une augmentation de la libération d'enzyme par les cellules et, pour répondre à cette question, nous avons calculé la quantité d'enzyme recueillie par unité de temps. Nous avons superposé dans la figure 1, aux points représentant les concentrations enzymatiques dans le perfusat, les valeurs de la quantité d'enzyme libérée

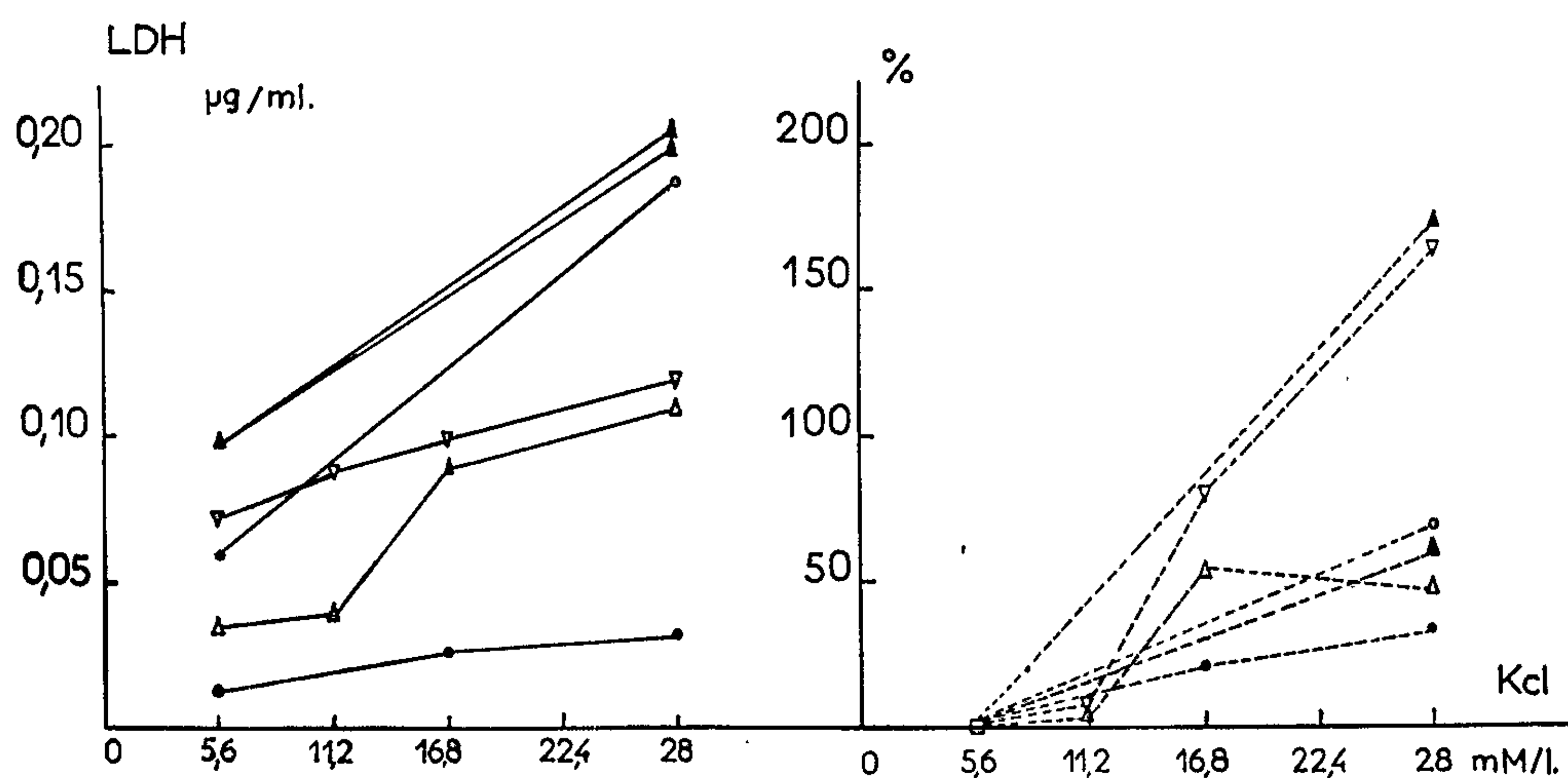


Fig. 2.

A gauche : Concentration en LDH dans les perfusats en milieu potassique normal (5,6 mM/l) et valeurs maximales de cette concentration à la suite de l'action de différents milieux hyperpotassiques (11,2, 16,8 et 28 mM/l), pour différentes préparations.

A droite : Augmentation maximale de la libération de LDH à la suite de l'action de milieux hyperpotassiques (cette augmentation est exprimée en pour-cent de la fuite enzymatique qui précède l'action du milieu anormal) pour les mêmes préparations que celles de la partie gauche de la figure.

par unité de temps. Les augmentations de la concentration en LDH dans le perfusat indiquées sur la figure 2 (*à gauche*) ont été de la même manière exprimées en quantité d'enzyme libérée par unité de temps. Les valeurs ainsi obtenues sont portées sur la figure 2 (*à droite*). Dans les deux cas, on constate que cette quantité augmente après perfusion par les milieux hyperpotassiques.

Les résultats ci-dessus montrent que les milieux hyperpotassiques provoquent une augmentation de la concentration en LDH dans le perfusat. Ces mêmes milieux provoquent également une augmentation de la quantité d'enzyme libérée par l'ensemble du cœur par unité de temps. Ce fait laisse supposer que le phénomène observé correspond à une fuite cellulaire d'enzyme accrue par l'action des milieux riches en potassium et qu'il ne s'agit pas d'un artefact dû aux variations concomitantes du débit coronaire, une augmentation de concentration de l'enzyme dans le perfusat pouvant évidemment n'être que la conséquence d'un ralentissement du débit coronaire.

Une autre cause d'erreur pourrait résider dans la mise en service sous l'action du KCl de certains territoires capillaires, non fonctionnels lors de la perfusion par le milieu physiologique normal, qui pourraient se charger progressivement en LDH au cours de cette perfusion. Dans cette hypothèse, on devrait toutefois observer un accroissement du débit coronaire, soit sous l'action du KCl, soit lors du retour au milieu normal. Or, le KCl en excès a toujours provoqué dans nos conditions expérimentales un ralentissement du débit, le plus souvent incomplètement réversible. Dans l'hypothèse où le facteur limitant n'est pas, dans les conditions normales, la perméabilité de la paroi capillaire qui pourrait se trouver accrue par les milieux hyperpotassiques, les considérations précédentes laissent supposer que les milieux hyperpotassiques augmentent la fuite transmembranaire de LDH au niveau des cellules cardiaques.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) J. S. La Due, F. Wroblewski et W. S. Karmen, *Science*, 120, 1954, p. 497.
(2) J. Lemley-Stone, *Clin. Res. Proc.*, 3, 1955, p. 113.
(3) Notre attention a été attirée sur l'intérêt de la LDH par M. le Professeur H. Clauser.
(4) P. Rueggsegger et I. Nydick, *Clin. Res. Proc.*, 4, 1956, p. 101.
(5) Z. M. Bacq, *Principes de Physiopathologie et de Thérapeutique générales*, Masson et Cie, Paris, 1963.
(6) O. Langendorff, *Arch. ges. Physiol.*, 59, 1895, p. 317.
(7) M. K. Schwartz, G. Kessler et O. Bodansky, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1207.

(*Laboratoire de Physiologie comparée,*
Faculté des Sciences, Bâtiment 443, *Orsay, Essonne.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Concentration élective de l'œstradiol dans l'endomètre chez la Ratte.* Note (*) de Mlle **Audrey Alberga** et M. **Étienne-Émile Baulieu**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection d'une dose physiologique (0,1 μg) d'œstradiol tritié, de haute activité spécifique, à des rattes ovariectomisées, permet de montrer sa concentration élective dans l'endomètre (par opposition au myomètre). L'injection préalable d'œstradiol semble saturer les sites endométriaux de capture.

De nombreux travaux ont mis en évidence certains paramètres de l'augmentation pondérale de l'utérus de Ratte sous l'effet de l'œstradiol. Récemment, deux séries de travaux ont attiré l'attention. D'une part, il existe un phénomène de capture particulière de l'œstradiol par l'utérus : chez la Ratte castrée recevant une dose physiologique d'œstradiol tritié, celui-ci est concentré et retenu dans l'organe pendant plusieurs heures, au contraire de ce qui se passe dans la plupart des autres organes ([1]). D'autre part, après l'injection d'œstradiol, se déclenche une néosynthèse protéique dans l'utérus, dont les premiers éléments sont détectables dès la première heure [([2]), ([3])]; une « fraction macromoléculaire » ne sédimentant pas à 7 875 000 g.mn a été isolée, qui agit comme répresseur sur une RNA-polymérase DNA-dépendante bactérienne, alors qu'en présence d'œstradiol cette activité répressive est annulée ([4]). De nombreuses incertitudes demeurent cependant sur les relations de cause à effet entre les divers phénomènes, sur le rôle joué par la libération de l'histamine [([5]), ([6])], et en tout cas sur la nature et la localisation du premier événement biochimique de la réponse (s'il est « un » premier événement unique).

L'utérus étant un organe pluritissulaire et la réponse de l'endomètre (y compris la multiplication cellulaire) semblant plus précoce que celle du myomètre, il fut décidé de tenter de simplifier le problème en analysant séparément l'endomètre et le reste de l'utérus (fait essentiellement de myomètre). Dans ce travail, en utilisant des doses physiologiques d'œstradiol tritié, on montre qu'il est concentré dans l'endomètre de l'utérus des rattes castrées, que la différence avec le myomètre est quantitativement très importante, et que l'administration préalable d'œstradiol sature le site endométrial de capture.

Des rattes Wistar de 8 semaines sont castrées ([7]), et, 5 à 12 semaines plus tard, injectées par voie sous-cutanée dans le dos avec 0,1 μg d'œstradiol-6.7-^{3}H, purifié chromatographiquement sur colonne de partage juste avant l'injection, et dissous dans 0,5 ml de NaCl à 9 g/l (séries C). D'autres Rattes (séries C + OE) reçoivent la même injection radioactive, mais après avoir été traitées pendant 3 jours quotidiennement par 0,1 μg d'œstradiol. Dans tous les cas, les animaux sont étourdis au chloroforme 25 à 30 mn après l'injection radioactive, décapités, et chaque corne utérine

est ouverte *in situ* : l'endomètre est prélevé par grattage avec une lame de rasoir et immédiatement congelé sur carboglace, de même que le myomètre [8]. Les vérifications histologiques [9] indiquent que la fraction endométriale est faite de cellules épithéliales et de cellules du chorion (par exemple mastocytes). Les deux fractions sont homogénéisées dans un appareil conique verre-verre dans du tampon contenant une dose traceuse d'œstradiol-^{14}C. La radioactivité est mesurée par scintillation après digestion par l'hyamine ou extraction à l'éther de différentes portions d'homogénats. L'œstradiol-^{14}C sert à corriger les pertes expérimentales éventuelles. Les protéines sont mesurées par la méthode de Lowry. Le DNA est mesuré par la microméthode de Burton et un échantillon de DNA-^{3}H de *E. Coli* [10] sert à contrôler la récupération dans des expériences témoins. Le plasma, séparé du sang recueilli lors de la décapitation, est analysé après extraction à l'éther. On vérifie que dans les fractions utérines il n'y a que de l'œstradiol radioactif, cependant que dans la fraction éthéro-soluble du plasma, l'œstradiol représente plus de 80 % de la radioactivité présente.

Résultats (tableau I). — Chez les rattes de la série C, il y a approximativement 20 fois moins de protéines dans l'endomètre que dans le myomètre, et 140 fois moins de DNA. Cependant l'œstradiol radioactif n'y est, en valeur absolue, que deux fois moins abondant ce qui donne *une concentration* 11 *fois* (en termes d'unité de poids de protéine) et 73 *fois* (en termes d'unité de poids de DNA) *supérieure dans l'endomètre que dans le myomètre.* Dans le plasma, la concentration n'est qu'à peine 2 fois moindre que dans le myomètre, mais cette différence est vraisemblablement encore surestimée car il persiste dans la fraction dite myomètre un peu d'épithélium et de chorion : ainsi le gradient de concentration de l'œstradiol du plasma vers le myomètre est très faible dans ces conditions expérimentales.

TABLEAU I.

Administration sous-cutanée de 14 µCi (≠ 0,1 µg) *d'œstradiol tritié à des rattes castrées.*
Moyenne des résultats.

	Poids (mg).	Protéines (mg).	DNA (mg).	i.p.m.	i.p.m./mg protéines	i.p.m./mg DNA	i.p.m./mg protéines plasmatiques
Rattes castrées (*C*) (4 séries de 6) :							
Endomètre..........	–	1,18	0,01	2 200	1 860	220 000	100
Myomètre...........	200	23,60	1,40	3 900	170	3 000	
Rattes castrées ayant reçu 0,1 µg d'œstradiol par jour durant 3 jours (*C + OE*) (4 séries de 6) :							
Endomètre..........	–	4,32	0,06	1 000	230	17 000	100
Myomètre...........	440	37,80	1,06	13 400	360	13 000	

i.p.m., impulsions par minute (spectromètre à scintillation Packard 3324).

Dans la série C + OE, le poids du myomètre a augmenté de 2,2 fois et les protéines de 1,6 alors qu'elles sont accrues de 3,7 fois dans l'endomètre. Le DNA n'a pas varié dans le myomètre mais il y a eu multiplication cellulaire dans l'endomètre (multiplication du DNA par 6). En ce qui concerne l'œstradiol, la concentration dans le myomètre par unité de protéine ou du DNA est 2 à 4 fois supérieure à celle de la série C, ce qui peut être explicable par la persistance d'épithélium dans cette fraction, ou par une perméabilité vasculaire accrue, à moins que ne soit déclenché un phénomène actif de capture. Cependant le plus marquant est l'absence d'augmentation en valeur absolue et, *a fortiori*, la baisse, par unité de poids de protéine et de DNA, de l'œstradiol radioactif fixé dans l'endomètre, dont la concentration ne dépasse pratiquement pas celle observée dans le myomètre.

Tout se passe donc comme s'il y avait dans l'endomètre de Ratte castrée un site avide d'œstrogène, le myomètre au contraire, ne concentrant l'hormone que beaucoup plus faiblement (ou pas du tout). L'utérus développé par 3 jours d'œstradiol fixe plus d'œstrogène, à peu près parallèlement à la prise de poids; mais surtout la répartition de l'œstradiol y est différente puisque la concentration est du même ordre de grandeur dans les deux fractions : l'œstradiol radioactif semble prendre la place de l'œstradiol injecté préalablement, mais à une vitesse moindre dans l'endomètre que dans le myomètre comme si le site endométrial était occupé et ne se libérait que lentement. Cette observation ne démontre pas des rapports de causalité entre la capture endométriale sélective de l'œstradiol et ses conséquences, bien qu'elle suggère que l'endomètre puisse être le siège du premier effet biochimique de l'hormone. Les études en cours ont pour but d'étudier précisément ce point.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) E. V. JENSEN et H. I. JACOBSON, *Recent Progress in Hormone Research* (G. Pincus, éd.), 18, 1962, p. 287.
(2) G. C. MUELLER, in *Biological activities of steroids in relation to Cancer* (G. Pincus et E. P. Vollmer, éd.), Academic Press, New-York, 1960, p. 161.
(3) T. H. HAMILTON, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 51, 1964, p. 83.
(4) G. P. TALWAR, S. J. SEGAL, A. EVANS et O. W. DAVIDSON, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 1059.
(5) E. SPAZIANI et C. M. SZEGO, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 669.
(6) M. C. SHELESNYAK, *Recent Progress in Hormone Research* (G. Pincus, éd.), 13, 1957, p. 269.
(7) Par Mme G. AZADIAN.
(8) Mme I. Fabre-Jung, Mlle C. Mercier et M. P. Rocher nous ont apporté leur aide.
(9) Avec la collaboration de MM. J. Racadot et L. Olivier (Laboratoire d'Histologie).
(10) Préparé par M. J. Saucier (Institut Gustave Roussy).

(*Unité de Recherches sur le Métabolisme moléculaire et la Physiopathologie des Stéroïdes, Institut National de la Santé et de la Recherche médicale, Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE. — *Déterminisme génétique des caséines κ du lait de vache; étroite liaison du locus κ-Cn avec les loci α_s-Cn et β-Cn.* Note (*) de M. **François Grosclaude**, Mlle **Jeanne Pujolle**, MM. **Jean Garnier** et **Bruno Ribadeau-Dumas**, présentée par M. Étienne Wolff.

Nous avons signalé récemment ([1]) que les loci α_s-Cn et β-Cn, qui assurent respectivement la synthèse des caséines α_s et β du lait de vache, étaient étroitement liés. Nous montrons ici que la caséine κ, mise en évidence par électrophorèse en gel d'amidon avec urée et en présence de 2-mercaptoéthanol, est déterminée par un locus, κ-Cn, également très proche des précédents. Cependant, la liaison semble être plus étroite entre α_s-Cn et β-Cn qu'entre ces deux loci et κ-Cn. Ainsi, 80 % au moins des caséines du lait de vache sont synthétisées par un seul groupe de gènes structuraux.

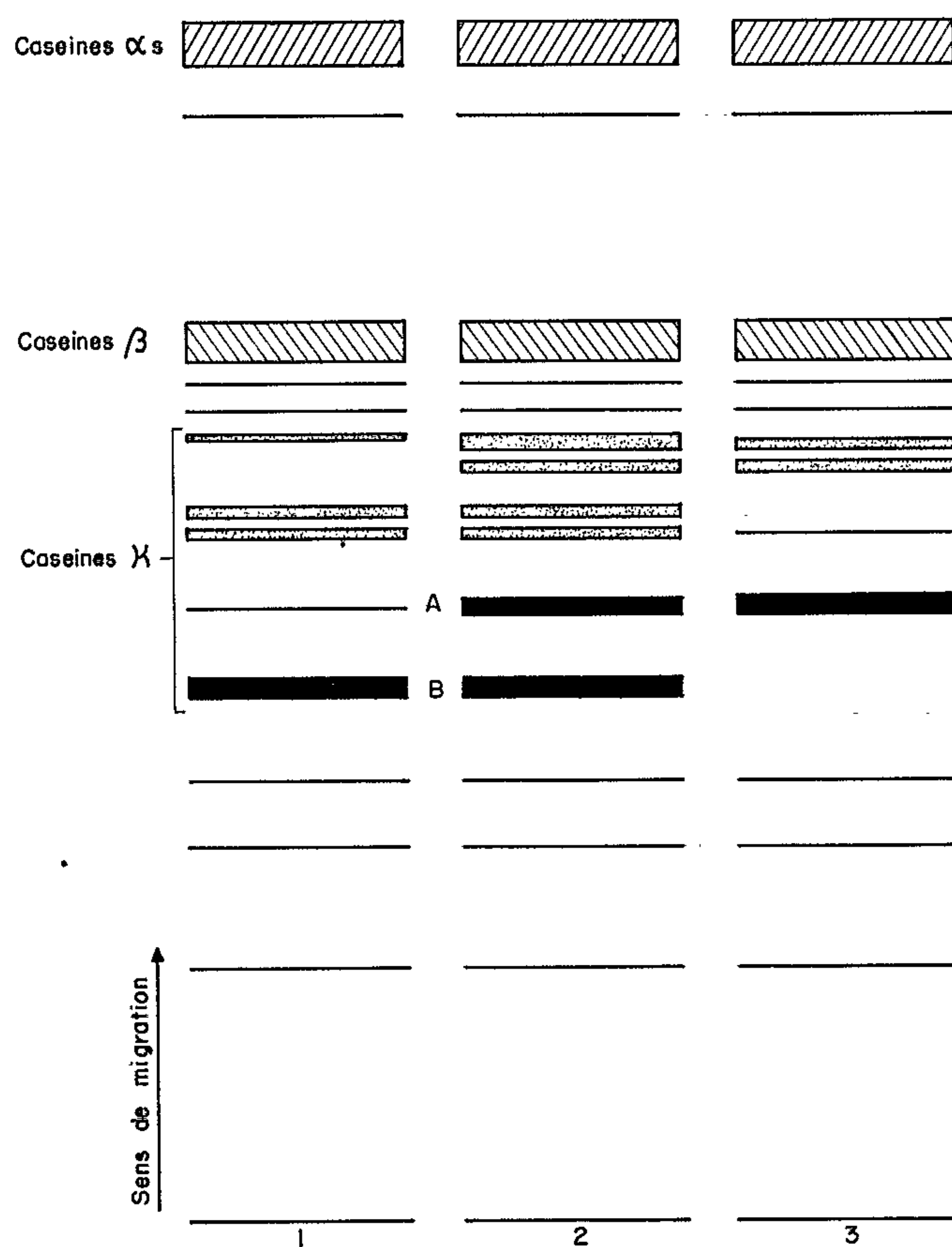
Les caséines α_s, β et κ forment respectivement 40, 30 et 10 % environ de l'ensemble des caséines du lait de vache ([2]). Grâce aux techniques d'électrophorèse, qui permettent de mettre en évidence des variations héréditaires des caséines α_s et β déterminées par les loci α_s-Cn et β-Cn, nous avons montré que ces deux loci étaient étroitement liés ([1]). King et coll. ([3]) ont tiré la même conclusion en observant que certaines catégories phénotypiques étaient apparemment absentes. Nos données actuelles suggèrent que ces deux loci sont très proches l'un de l'autre, peut-être contigus. En effet, la combinaison génique α_s-Cn^{C}— β-Cn^{B} est très rare : sur environ 2 000 analyses portant notamment sur plusieurs centaines de couples mère-fille, nous ne l'avons observée avec certitude que chez une mère et sa fille. Or cette combinaison devrait normalement apparaître par « crossing-over », dans la descendance de sujets double-hétérozygotes de génotype α_s-Cn^{C}— β-Cn^{A}/α_s-Cn^{B}— β-Cn^{B}; la fréquence de ces génotypes n'étant pas négligeable dans certaines races (actuellement 0,06 en race Montbéliarde et 0,15 en race Normande), si la combinaison α_s-Cn^{C}— β-Cn^{B} est très rare, c'est que les deux loci α_s-Cn et β-Cn sont très étroitement liés.

Dans les conditions habituelles d'analyse des caséines α_s et β, la caséine κ forme dans les électrophorégrammes, une traînée protéique non résolue en bandes. On peut obtenir cette résolution par traitement des échantillons de caséine au 2-mercaptoéthanol [([4]) à ([7])]. Trois phénotypes ont été décrits par les auteurs précédents, qui ont admis, par analogie avec d'autres systèmes génétiques de protéines, que les variations observées étaient déterminées par un locus comportant deux allèles codominants.

Techniques. — Les échantillons de lait individuels sont écrémés par centrifugation. Les caséines sont ensuite précipitées par HCl normal à pH 4,6. Le précipité est lavé quatre fois à l'eau distillée, puis lyophilisé. Nous avons eu recours, pour chaque échantillon, à deux électrophorèses distinctes : *a.* une électrophorèse en gel d'amidon selon la technique de Wake et Baldwin ([8]) pour la détermination des types de caséines κ; avant coulage,

le gel est additionné de 2-mercaptoéthanol à raison de 1,6 g pour 100 g d'amidon; *b.* une électrophorèse horizontale en gel de polyacrylamide, selon la technique de Peterson ([9]) pour la détermination des types de caséine α_s et β.

Résultats. — Nous avons surtout retenu, pour ce travail, des vaches ayant au moins une fille en lactation de père connu afin de disposer de couples mère-fille classés par familles paternelles. Tous les pères sont des



taureaux utilisés en insémination artificielle, ce qui permet d'obtenir des familles relativement nombreuses. Au total 788 échantillons de lait de vaches de race Montbéliarde et Abondance ont été récoltés; ils proviennent essentiellement de 403 couples mère-fille (certaines mères ont plusieurs filles).

En ne considérant que la zone de caséine κ, les phénotypes individuels appartiennent à l'un des trois types décrits par les autres auteurs [([4]), ([5]), ([7])] (*fig.*). Les types 1 et 3 présentent le même groupe de bandes qui sont, en lisant dans le sens cathode-anode : une bande relativement intense (appelée B dans le type 1 et A dans le type 3), une bande très fine, puis un doublet et d'autres bandes plus fines, mais l'ensemble migre

en bloc, tout au moins jusqu'aux doublets, plus lentement dans le type 1 que dans le type 3. Le type 2 se présente comme une superposition des deux types précédents. Selon l'interprétation donnée jusqu'ici, ces variations sont déterminées par un locus, appelé κ-Cn, comportant deux allèles codominants κ-Cn^A et κ-Cn^B, le premier donnant le groupe de bandes rapides. Les types 1 et 3 représentent respectivement les homozygotes κ-Cn^A/κ-Cn^A et κ-Cn^B/κ-Cn^B, le type 2 l'hétérozygote κ-Cn^A/κ-Cn^B.

La nature du matériel étudié ne permet pas de rassembler des données très nombreuses. Cependant, nos résultats confirment cette interprétation. En effet, tous les laits appartiennent à l'un des trois types indiqués. Par ailleurs, aucune mère de type 1 n'a donné de fille de type 3, ni aucune mère de type 3 de fille de type 1. Par contre, on trouve les trois types dans la descendance des mères de type 2. Certains taureaux, donnant naissance à des filles des trois types, peuvent être considérés comme hétérozygotes (type 2). Les accouplements d'un groupe de tels taureaux avec 92 mères également de type 2 ont fourni 28 filles de type 1, 46 de type 2 et 18 de type 3. Ces proportions ne sont pas significativement différentes des proportions 1, 2, 1, attendues dans un croisement entre hétérozygotes pour deux gènes codominants.

Pour éprouver la liaison éventuelle du locus κ-Cn avec les loci α_s-Cn et β-Cn, nous avons analysé les ségrégations obtenues dans la descendance de cinq taureaux hétérozygotes, d'une part au locus κ-Cn, d'autre part au locus α_s-Cn ou au locus β-Cn. Compte tenu de la liaison très étroite entre ces deux derniers loci, on peut estimer, pour le test de liaison avec le locus κ-Cn, qu'ils sont confondus.

Les résultats figurent dans le tableau I. Sur 109 couples utiles (couples pour lesquels on a pu déterminer les deux gènes transmis par le père à sa fille), aucune recombinaison n'a été observée, ce qui signifie, en reprenant notre raisonnement antérieur [1] qu'il y a une probabilité de 0,95 pour que la distance entre le locus κ-Cn et le couple de loci α_s-Cn — β-Cn soit inférieure à 2,8 unités de recombinaison.

TABLEAU I.

Nom du taureau (et race).	Nombre de couples mère-fille		Gènes du père transmis aux filles.			
	analysés.	utiles.	α_s-Cn^B et κ-Cn^B.	α_s-Cn^C et κ-Cn^A.	α_s-Cn^B et κ-Cn^A.	α_s-Cn^C et κ-Cn^B.
Franois (Montbéliard)..	80	58	25	33	0	0
Hardi (Montbéliard)....	23	16	7	9	0	0
Espoir (Montbéliard)...	19	11	4	7	0	0
Novel (Abondance).....	10	7	2	5	0	0
TOTAUX............	132	92	38	54	0	0
			β-Cn^A et κ-Cn^A.	β-Cn^B et κ-Cn^B.	β-Cn^A et κ-Cn^B.	β-Cn^B et κ-Cn^A.
Dany (Montbéliard)....	31	17	11	6	0	0

Pour apprécier le degré réel de liaison, nous avons recherché si, comme cela résulte de la liaison entre α_s-Cn et β-Cn, certaines combinaisons géniques entre le couple α_s-Cn — β-Cn d'une part et $\varkappa$-Cn d'autre part étaient absentes. Ce n'est pas le cas. En effet les quatre combinaisons entre α_s-Cn et β-Cn existant en race Montbéliarde : α_s-Cn^B — β-Cn^A, α_s-Cn^B — β-Cn^B, α_s-Cn^B — β-Cn^C et α_s-Cn^C — β-Cn^A peuvent être associées aussi bien à $\varkappa$-Cn^A qu'à $\varkappa$-Cn^B. Il semble donc que l'on puisse conclure que la liaison est moins étroite entre $\varkappa$-Cn d'une part et α_s-Cn et β-Cn d'autre part qu'elle ne l'est entre ces deux derniers loci.

Il résulte de notre travail que 80 % au moins des caséines du lait de vache sont synthétisées par un groupe de trois loci étroitement liés. Cette unité est la première qui soit mise en évidence chez les Mammifères domestiques. Elle présente des analogies avec celle qui a été décrite pour les hémoglobines humaines mais on ne peut encore, dans le cas des caséines, entrevoir, comme dans celui des hémoglobines, l'intervention de loci régulateurs ([10]).

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) F. GROSCLAUDE, J. GARNIER, B. RIBADEAU-DUMAS et R. JEUNET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1569-1571.
(2) B. RIBADEAU-DUMAS, J.-C. MAUBOIS, G. MOCQUOT et J. GARNIER, *Biochem. Biophys. Acta*, 82, 1964, p. 494-506.
(3) J. W. B. KING, R. ASCHAFFENBURG, C. A. KIDDY et M. P. THOMPSON, *Nature*, 206, p. 324.
(4) D. G. SCHMIDT, *Biochem. Biophys. Acta*, 90, 1964, p. 411-413.
(5) J. M. NEELIN, *J. Dairy Sc.*, 47, 1964, p. 506-509.
(6) J. H. WOYCHIK, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 16, 1964, p. 267-271.
(7) J. H. WOYCHIK, *J. Dairy Sc.*, 48, 1965, p. 496-497.
(8) R. G. WAKE et R. L. BALDWIN, *Biochem. Biophys. Acta*, 47, 1961, p. 225-239.
(9) R. F. PETERSON, *J. Dairy Sc.*, 46, 1963, p. 1136-1139.

(10) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mireille Faugeras, G. Ruffet et Monique Veaux, et avec l'aide du Syndicat de Contrôle laitier du Jura, du Centre Régional d'Élevage Bovin Montbéliard et du Herd-Book de la race d'Abondance.

(Station Centrale de Génétique animale et Station Centrale de Recherches laitières et de technologie des produits animaux, Centre National de Recherches zootechniques, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action comparée de certains sulfamides à noyau pyrimidique, sur des explants de Mollusques maintenus en culture organotypique.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Benex**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Certains dérivés sulfamidés tels la sulfadiazine et l'elcosine ont une action nette sur le déroulement de la survie en culture organotypique d'explants de Mollusques. Ces deux substances à des doses de 0,2 à 0,5 mg pour 10 ml de milieu de survie, retardent de plusieurs jours le début de l'établissement de la dédifférenciation tissulaire des structures internes des explants. La texture des différents tissus est préservée plus longtemps. Le temps de conservation de la forme de l'explant est également augmenté.

Parmi les substances expérimentées au cours de ces dernières années dans la lutte contre le vieillissement, certains sulfamides paraissent doués d'une action favorable.

En 1958 Hackmann ([1]) a montré le rôle de la sulfamidopyrimidine sur le vieillissement de certains animaux, tels le Chien et le Rat. Puis en 1962 Kaemmerer ([2]) obtint des prolongations de la durée d'existence des petits animaux par l'administration de très faibles doses de sulfadiazine ($\leqq$1 mg par jour). Ce sulfamide fut ensuite essayé, avec succès semble-t-il chez l'Homme, par Hackmann tout d'abord, en 1959 ([3]) qui constate son action favorable sur l'acuité visuelle de l'Homme atteint de cataracte sénile; ces résultats sont confirmés de 1959 à 1961 par Voisin et Paquelin ([4]). Becker en 1959 ([5]), puis Ravina en 1965 ([6]) signalent enfin l'action favorable de la sulfadiazine sur diverses manifestations de la sénescence chez l'Homme (état de la peau, pilosité, tonus musculaire, etc.).

J. André Thomas qui avait déjà expérimenté avec succès les sulfamides dans ses milieux de survie ([7]), nous donna alors l'idée de considérer après addition de sulfamide, le devenir de la régression structurale d'explants maintenus en culture organotypique en milieu liquide.

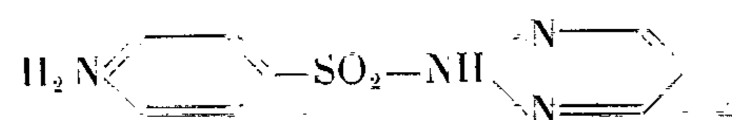
Cette méthode a surtout permis jusqu'à ce jour le maintien en survie de divers organes d'Invertébrés. Son extension au maintien en survie d'organes de Vertébrés est actuellement en cours de réalisation, mais ces expériences ayant encore peu de recul, nous ne rapporteront dans ce présent travail que des résultats obtenus sur la survie d'explants de Mollusques dont les manifestations ont fait l'objet récemment d'une étude très complète ([8]). Le principe de la méthode de culture organotypique en milieu liquide et les conditions détaillées d'expérimentation y sont décrites. Nous rappellerons seulement que cette méthode de survie s'adresse à des organes ou fragments d'organes déjà différenciés où sont représentées toutes les structures caractéristiques de l'organe considéré. La solution de survie se compose de trois parties : une solution saline isotonique au milieu interne des Mollusques, une solution nutritive, une solution d'antibactériens actifs et non toxiques.

Les explants de Mollusques utilisés furent des tentacules de Planorbes *Australorbis glabratus* provenant des élevages du laboratoire.

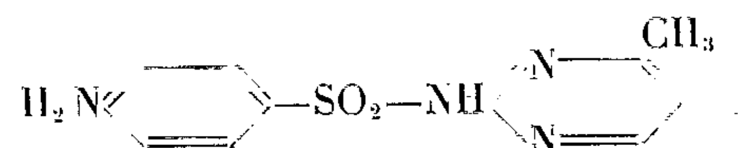
Dans les conditions expérimentales ainsi définies, la survie est de trois à quatre semaines avec début de la dédifférenciation tissulaire survenant entre le 10ᵉ et le 15ᵉ jour. Celle-ci est caractérisée par une évolution en ovoïde puis en sphère.

Les différentes substances testées furent :

a. Amino-4-benzène-sulfonamide-2-pyrimidine ou sulfadiazine de formule

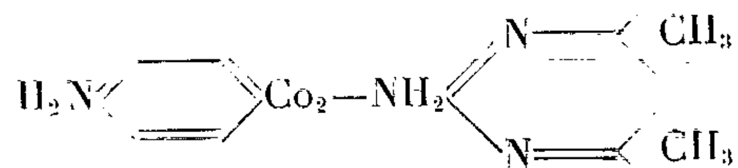


b. La sulfaméthyldiazine ou sulfamérazine dérivé sodé de l'amino-4-benzène-sulfonamido-2-méthyl-4-pyrimidine de formule



commercialisée sous le nom de solumédine.

c. La *p*-aminophényl-sulfamidodiméthyl-2.4-pyrimidine, de formule



commercialisée sous le nom d'elcosine.

Les travaux antérieurs ayant montré que l'action la plus favorable était obtenue par l'administration régulière de faibles doses : (0,25 g chez les chiens de petite taille, 0,75 g chez l'Homme, quotidiennement). Nous avons essayé des taux allant de 0,1 à 4 mg pour 10 ml de solution de survie.

Ces substances étaient additionnées au milieu de survie à raison de 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, 1 et 2 mg pour 10 ml de solution finale. Certaines de celles-ci ayant pour effet d'alcaliniser le milieu, l'ajustement du pH optimal pour la survie était effectué après l'adjonction des dérivés sulfamidés.

L'action des substances éprouvées a été étudiée non pas uniquement sur la durée totale de la survie, mais également sur le temps d'établissement de la dédifférenciation tissulaire. Les modalités de la survie et l'évolution des phénomènes de dédifférenciation sont comparés avec ceux observés dans des explants témoins cultivés sans sulfamides.

Les résultats sont résumés dans le tableau I.

Il ressort de la lecture de ce tableau que deux substances ont eu une action favorable sur le déroulement de la survie : la sulfadiazine et l'elcosine.

La sulfamérazine à des doses de 0,2 à 1 mg pour 10 ml de milieu est parfaitement tolérée par les explants. Ces doses sont suffisantes pour

TABLEAU I.

Action de certains sulfamides sur la survie d'explants de Planorbes en culture organotypique.

Dose en mg pour 10 ml de milieu de survie.	0,1.		0,2.		0,4.		0,5.		1.		2.		4.
	D.	F.	D.	F.	D.	F.	D.	F.	D.	F.	D.	F.	D.
Sulfadiazine	10 j	15 j	12 j	15 j	15 j	18 j	15 j	18 j	13 j	15 j	12 j	15 j	10 j
Sulfadimérazine	10	15	10	15	10	15	12	15	10	15	10	15	10
Elcosine	10	15	15	20	18	24	18	28	16	20	15	–	–
Témoins	Dédifférenciation :				Début 10e jour.				Conservation forme : 15 jours.				

D, début de la dédifférenciation tissulaire; F, conservation de la forme.

éliminer les bactéries résiduelles. La survie des explants se poursuit dans de très bonnes conditions, mais ni la durée de la survie, ni le déroulement des phénomènes de dédifférenciation ne sont modifiés par rapport aux témoins.

Les actions de la sulfadiazine et de l'elcosine paraissent être de même nature. L'effet primordial de ces deux substances se manifeste non pas sur la durée de la survie de l'explant, mais principalement et presque uniquement sur le retard de l'établissement des phénomènes de dédifférenciation structurale. Les doses optimales sont situées entre 0,5 et 1 mg pour 10 ml de solution de survie, la dose de 2 mg pour 10 ml est également favorable. En dessous et au-dessus de ces doses l'action est moins nette. Néanmoins des doses plus élevées jusqu'à 4 mg pour 10 ml, sont bien tolérées par les explants. Au-dessus de 4 mg pour 10 ml, l'alcalinisation du milieu est trop importante et la survie des explants impossible (surtout en ce qui concerne l'elcosine).

Avec ces deux substances le retard de l'établissement de la dédifférenciation tissulaire est très net. Pour les explants témoins, ces phénomènes débutent dans le tissu conjonctif entre le 10e et le 15e jour de survie; ce tissu devient moins dense, les muscles perdent leurs orientation, les structures internes deviennent très lacunaires. En même temps l'explant change de forme, diminue de volume, s'organise en ovoïde, puis en sphère. La dédifférenciation est totale au bout de la troisième semaine de survie.

Pour des doses de 0,4 à 0,5 mg pour 10 ml de sulfadiazine, ces phénomènes de dédifférenciation tissulaire ne débutent jamais avant le 15e jour de survie, entre le 15e et le 18e jour en moyenne. Les structures internes demeurent denses jusqu'à cette date. Le tissu conjonctif reste compact et l'orientation des fibres musculaires est conservée. L'organisation en ovoïde puis en sphère est également retardée de plusieurs jours.

Si la section de la plaie est large au moment de la séparation du tentacule du corps du Mollusque, un véritable petit blastème de régénération peut s'établir avec prolifération cellulaire. Mais ce blastème reste très fragile et au bout de quelques jours, à l'occasion d'un changement de milieu, les

cellules reformées sont dispersées dans le milieu liquide et la plaie se cicatrise par épidermisation.

Pour des doses d'elcosine 0,2 à 0,4, ou même supérieures, 0,5 à 1 mg pour 10 ml. Le retard de l'établissement de la dédifférenciation tissulaire est encore plus marquée; l'éclaircissement du tissu conjonctif débute entre le 18e et le 20e jour de survie. La conservation de la forme de l'explant est prolongée et l'établissement en ovoïde ne débute qu'au bout de la troisième semaine. L'organisation en sphère peut ne pas s'effectuer, l'explant meurt en ayant gardé sa forme allongée.

Cependant la durée de survie totale n'est pas augmentée et les explants traités, comme les témoins, meurent au cours de la quatrième semaine de survie.

On peut donc conclure que l'action des sulfamides de structure sulfamido-pyrimidique semble favorable au maintien de la différenciation tissulaire dans des explants maintenus en culture organotypique. Toutefois les résultats semblent permettre de formuler l'hypothèse selon laquelle leur utilisation ne serait possible que si la molécule présente un axe de symétrie.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) H. Hackmann et Ch. Hackmann, *Münch. Mediz. Wrsch.*, 100, n° 47, 1958, p. 1817-1819.
(2) K. Kaemmerer, *Unser Rasschund*, 7, 1962, p. 229.
(3) Ch. Hackmann, *Naturw.*, 46, n° 2, 1959, p. 79-80.
(4) J. Voisin et A. Paquelin, *Annales d'Oculistiques*, 103, n° 9, 1960, p. 768-770 et 195, n° 6, p. 504-511 et 607-608.
(5) A. Becker, *Münch. Mediz. Wrsch.*, 101, n° 26, 1959, p. 1125-1127.
(6) A. Ravina, *Presse Médicale*, 73, n° 30, 1965, p. 1737-1741.
(7) J. A. Thomas, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 890 et 214, 1941, p. 90.
(8) J. Benex, *Thèse doctorat ès Sciences*, Paris, 1965.

(Institut Pasteur, Service de Parasitologie et Laboratoire de Biologie cellulaire, 25, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Vomicine et N-méthyl-pseudo-strychnine (icajine), alcaloïdes retirés des feuilles du* Strychnos icaja *Baill.* Note (*) de M. **Norman Bisset**, transmise par M. René Fabre.

La vomicine et la N-méthyl-pseudo-strychnine, pour laquelle le nom trivial icajine est proposé, ont été isolées des feuilles de *Strychnos icaja* Baill., d'origine africaine.

Le *Strychnos icaja* Baill. est une grande liane forestière rencontrée dans l'ouest et le centre de l'Afrique tropicale, où autrefois ses écorces de racine étaient très utilisées comme poison d'épreuve et comme poison de flèche sous divers noms vernaculaires tels que n'boundou, n'kasa, kipapa, bengué, etc. ([1]).

Les premières investigations laissaient supposer la présence de strychnine et de brucine, ou de l'une des deux ([1]), dans la plante, tandis que des travaux plus récents de Denoël ([2]) et de Jaminet ([3]) ont conduit à l'isolement de produits donnant les réactions colorées de ces deux bases, mais non identifiables avec aucune d'elles ([4]).

Le présent travail a été effectué sur un échantillon de feuilles du *S. icaja* récolté à Buyo en Côte-d'Ivoire ([5]).

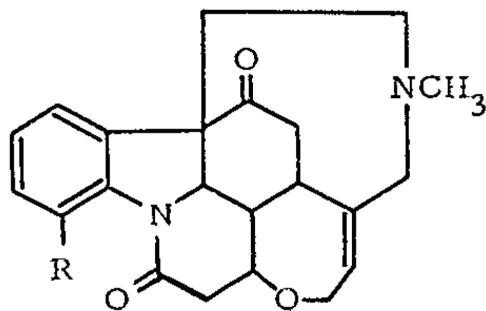
L'extraction par le chlorure de méthylène des feuilles broyées et alcalinisées donne un rendement de 2 % en alcaloïdes totaux. La chromatographie de l'extrait sur alumine d'activité I donne peu de fractionnement et c'est pourquoi les principales fractions sont réunies et rechromatographiées sur alumine d'activité III. Les fractions éluées avec le mélange benzène-éther (9 : 1) et benzène-éther (7,5 : 2,5) contient les bases les moins polaires; celles-ci représentent environ 20 % des alcaloïdes totaux et bien que cristallisant aisément du méthanol, sont constituées par deux produits, ainsi que le montre la chromatographie analytique sur couche mince. De petites quantités des deux substances sont séparées par passage sur colonne de silica-gel et cristallisées dans le méthanol.

Le spectre de masse du composé le moins polaire montre un pic moléculaire à $M^+ = 380$, un pic important à $m/e = 359$ (M — 59) et des pics à $m/e = 146$, 159, 160 suggérant la présence d'une partie monohydroxyindolique. Ceci réuni avec les propriétés physiques du produit : F 281-282° déc., $[\alpha]_D + 100°$ ($CHCl_3$, $c = 1,0$), maximums ultraviolets à 223 (log ε 3,57), 265 (3,70) et 299 mμ (4,25), bandes infrarouges à 1582, 1603 et 1647 cm^{-1}, indique son identité avec la *vomicine*, (I), $C_{22}H_{24}N_2O_4$, M = 380, identité confirmée par comparaison des spectres infrarouges et de masse avec ceux d'un échantillon authentique.

Le spectre de masse du second composé montre un pic moléculaire à $M^+ = 364$ et un pic important à $m/e = 305$ (de nouveau M — 59) et des pics à $m/e = 130$, 143, 144 correspondant à un indole non substitué. La similitude d'ensemble du spectre de masse avec celui de la vomicine, mais diminuée de 16 unités, indique que le produit est une désoxyvomicine, c'est-à-dire la N-*méthyl-pseudo-strychnine*, (II), $C_{22}H_{24}N_2O_3$, M = 364; les constantes physiques : F 271-272° déc., $[\alpha]_D - 10°$ ($CHCl_3$, $c = 1,0$), maximums ultraviolets à 254 (log ε 4,14) et 291 mμ (3,51), bandes infra-

rouges à 1600 et 1667 cm^{-1}, justifient cette identification, laquelle est confirmée par comparaison avec un échantillon préparé synthétiquement (F 269-270° déc., $[\alpha]_D$ — 11° ($CHCl_3$, $c = 1,08$), maximums ultraviolets à 253 (log ε 4,23) et 291 mμ (3,52), bandes infrarouges à 1598 et 1665 cm^{-1}).

L'analyse du pic $m/e = M - 59$ dans les spectres de masse de la vomicine et de la N-méthyl-pseudo-strychnine montre que dans les deux cas il correspond à la perte de C_3H_9N; un pic semblable est aussi observé dans le spectre de masse de la N-méthyl-pseudo-brucine (novacine). La perte de 59 unités n'est pas rencontrée dans les spectres de masse des dérivés correspondants O-méthylés et N-déméthylés et ceci semble donc être caractéristique des alcaloïdes N_b-méthylés de la série pseudo.



I R = OH
II R = H

La vomicine a été déjà isolée des feuilles ([6]) et des graines ([7]) du *Strychnos nux-vomica* L. La N-méthyl-pseudo-strychnine, pour laquelle le nom trivial icajine est proposé, est une nouvelle base naturelle. L'analogue correspondant à la brucine, la novacine, a été obtenu des résidus industriels des alcaloïdes des graines de noix vomique ([8]) et sans doute l'icajine elle-même devrait être trouvée dans la même plante; il est possible que le composé B ou D trouvé dans les feuilles de noix vomique par Quirin et coll. ([7]) lui soit identique. Quoi qu'il en soit, l'isolement de la vomicine et de l'icajine des feuilles de *S. icaja*, indique qu'une partie des alcaloïdes de cette plante ressemble plutôt à ceux des *Strychnos* asiatiques qu'à ceux des espèces sud-américaines.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) É.-F. VOGT, *Les poisons de flèches et les poisons d'épreuve des indigènes de l'Afrique* (*Thèse*, École Sup. Pharm., Univ. Paris, 1912, p. 65).

([2]) A. DENOËL, *J. Pharm. Belg.*, nouv. série, 5, 1950, p. 59. *Cf.* A. DENOËL, F. JAMINET, G. DETILLEUX, M. VAN SUMSEN et L. MERVEILLE, *Contribution à l'étude chimique des* Strychnos *du Congo belge*, Bruxelles, 1953, p. 105.

([3]) F. JAMINET, *Lejeunia*, 15, 1951, p. 9; *J. Pharm. Belg.*, nouv. série, 8, 1953, p. 449.

([4]) En passant, on peut noter que la présence de la strychnine et de la brucine dans les espèces africaines n'a pas encore été démontrée avec certitude.

([5]) *Plantes médicinales en Afrique ouest*, Mission Bouquet-Debray n° 295, datée du 5 juillet 1962. M. le Professeur J. Le Men a fourni cet échantillon. L'identité a été confirmée par M. A. J. M. Leeuwenberg, Wageningen, Pays-Bas, et un spécimen botanique a été déposé dans l'herbier, à Wageningen (WAG).

([6]) M. QUIRIN, J. LÉVY et J. LE MEN, *Ann. Pharm. franç.*, 23, 1965, p. 93.

([7]) E. GMELIN, *in* H. WIELAND et G. OERTEL, *Liebigs Ann. Chem.*, 469, 1929, p. 193.

([8]) W. F. MARTIN, H. R. BENTLEY, J. A. HENRY et F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3603.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

MICROBIOLOGIE. — *Influence de l'adénine et de certaines bases pyrimidiques sur la lyse de cultures d'*Escherichia coli *soumises à l'action de la benzyl-pénicilline (pénicilline G).* Note (*) de M. **Michel Faguet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'addition d'adénine aux cultures d'*E. coli* soumises à l'action de la pénicilline G, apporte des modifications à la lyse de ces cultures.

Depuis 1945, le mode d'action de la pénicilline a fait l'objet de nombreux travaux. Si l'on reste encore aujourd'hui dans l'incertitude en ce qui concerne la connaissance de l'effet primaire qui détermine l'action antibiotique de la pénicilline, un certain nombre d'effets secondaires ont été étudiés et notamment la lyse de cultures bactériennes soumises à cet antibiotique [(1), (2)].

Dans ce travail, on a recherché si l'addition de bases puriques et pyrimidiques, de certains nucléosides et nucléotides, au milieu de culture, apportait des modifications à la lyse de cultures d'*E. coli* soumises à l'action de la pénicilline.

Méthodes. — 1° Germes utilisés : *Escherichia coli* $K_{12}(\lambda)$ et $K_{12}(S)$ (souches conservées et entretenues au laboratoire sur peptone gélosée).

2° Milieu : eau peptonée à 3 % (peptone SC) et glucosée à 3 ‰ (pH 7,2).

3° Pénicilline : Benzylpénicilline (benzylpénicillinate de soude Rhône-Poulenc).

4° Bases puriques et pyrimidiques : Adénine (6-aminopurine), thymine (5-méthyluracil), cytosine (4-amino-2-hydroxypyrimidine); nucléoside : adénosine (9-β-ribofuramyladénine); nucléotide : adénosine 5-triphosphate (ATP-K^+).

5° L'étude de la croissance et de la lyse des cultures a été faite à l'aide de notre technique des enregistrements automatiques et continus des courbes de croissance microbienne, utilisant notre microbiophotomètre électronique (MECI), technique que nous avons mise au point à notre laboratoire et dont nous avons donné, par ailleurs, la description (3). Cette technique permet d'obtenir simultanément les courbes de croissance de six cultures différentes dont l'agitation continue est réalisée par un système électromagnétique.

6° Afin de réduire certains effets, le nombre de germes ensemencés était important (supérieur à 10^8 germes)/ml, dans la plupart des cas. Ces germes provenaient de cultures durant la phase exponentielle de leur croissance s'effectuant à 37°C. Les différents composés furent ajoutés au milieu de culture à l'instant O.

Résultats. — L'action lytique de la benzylpénicilline (pénicilline G) a été étudiée pour des cultures auxquelles les différentes bases puriques et pyrimidiques avaient été ajoutées. Cette action a été comparée à celle de la

pénicilline seule. Nos résultats portent sur 32 séries. Nous ne pouvons donner ici les détails que pour les cinq premières. Les autres figureront dans un Mémoire qui sera publié ultérieurement (4).

Les caractères de la lyse des cultures d'*E. coli* soumises à l'action de la pénicilline seule ou en présence des différents composés, ont été déterminés par l'étude des courbes de croissance obtenues automatiquement pour chaque culture (tableau I).

TABLEAU I.

	C.	Q_0.	T_1.	N_1.	T.
Série 1.	P (0,025)	$2,4.10^8$	90	–	0,33
	P (0,075)	»	68	$4\ .10^8$ (120)	0,49
	P (0,15)	»	55	$2,2.10^8$ (120)	0,54
	P (0,30)	»	42	$1,1.10^8$ (120)	0,71
	P (0,60)	»	25,2	$8\ .10^8$ (120)	1,2
	P (3)	»	7	$6\ .10^7$ (120)	4,3
» 2.	P (3)	$2,3.10^8$	7	$5\ .10^7$ (180)	4,7
	P (3) + Ad (0,7)	»	2 à 4	$1,7.10^8$ (180)	5
	P (3) + Thy (0,7)	»	7	$5\ .10^7$ (180)	4,7
» 3.	P (3)	$6\ .10^8$	33		0,9
	P (3) + Ad (0,7)	»	15	$3,6.10^8$ (120)	2
	P (3) + Adéno (2)	»	33		0,9
	P (3) + ATP-K (2)	»	28	$2\ .10^8$ (120)	1,06
	P (3) + Ad (0,7) + ATP-K (1)	»	21	$2,8.10^8$ (120)	1,43
» 4.	P (3)	$4,4.10^8$	12	$5\ .10^7$ (36)	2
	P (3) + Ad (0,55)	»	12	$2,3.10^8$ (36)	2
	P (3) + Ad (0,42)	»	12	$1,9.10^8$ (36)	2
	P (3) + Ad (0,28)	»	12	$1,3.10^8$ (36)	2
	P (3) + Ad (0,14)	»	12	10^8 (36)	2
» 5.	P (3)	$5\ .10^8$		0 (84)	
	P (3) + Ad (0,7)	»	12	$3,2.10^8$ (84)	2
	P (3) ($K_{12}S$)	»		0 (84)	
	P (3) ($K_{12}S$) + Ad (0,7)	»	12	$3,2.10^8$ (84)	2

P, benzylpénicilline : Pénicilline G; Ad, adénine; Thy, thymine; Cyt, cytosine; Adéno, adénosine; ATP-K, adénosine-5-triphosphate; C, concentration en milligrammes par millilitre; Q_0, nombre de germes par millilitre au début de l'expérience; T_1, intervalle de temps (en minutes) compris entre l'introduction dans la culture des différents composés et le début de la lyse; N_1, nombre de germes lysés (les nombres entre parenthèses suivant ces nombres, représentent le temps, en minutes, pendant lequel la lyse a été observée et mesurée; T, taux de lyse (temps de génération de la culture témoin/T_1) (2); le temps de génération de la culture témoin de *E. coli* K_{12} était compris entre 25 et 30 mn, suivant les conditions de culture.

On a mis en évidence les faits suivants :

1° Pour chaque culture soumise à l'action de la pénicilline G (2 à 3 mg/ml) durant la phase exponentielle de croissance, la courbe comprend généralement trois périodes successives : *a.* une première période de croissance; *b.* une première lyse L_1; *c.* une deuxième période de croissance suivie d'une deuxième lyse L_2.

L'addition d'adénine (concentrations comprises entre 0,15 et 0,8 mg/ml), à des cultures soumises à l'action de la pénicilline (3 mg/ml), modifie sensiblement la lyse (*fig.* 1). La lyse (L_1) est très augmentée en présence d'adénine (tableau I). Entre certaines limites, la quantité de germes lysés durant cette phase L_1 est en rapport direct avec la quantité d'adénine introduite dans la culture. L'ATP agit dans le même sens. Cependant,

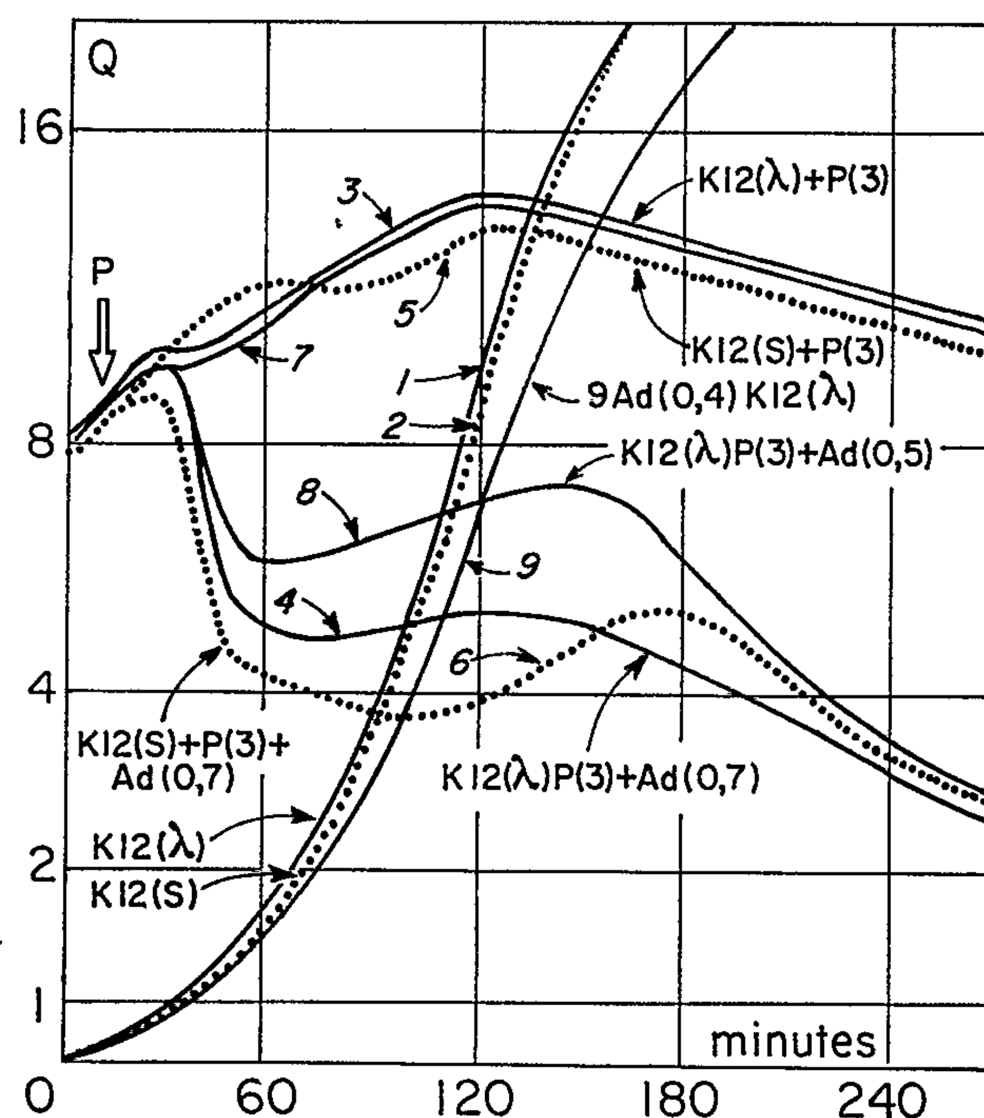


Fig. 1. — En ordonnées, nombres proportionnels à la quantité de germes par millilitre; en abscisses les temps en minutes. Ces courbes représentent la croissance et la lyse de cultures d'*E. coli* K_{12} (λ) et *E. coli* K_{12} (S), soumises à l'action de la benzylpénicilline seule ou associée à différents composés (les concentrations en milligrammes par millilitre sont indiquées par les nombres entre parenthèses). Pour les différentes abréviations, se rapporter aux indications données dans le tableau I.

La courbe (7) représente la croissance de *E. coli* K_{12} (λ) en présence de P (3) + thymine (0,7). La courbe représentant la croissance du même germe en présence de P (3) + cytosine (0,7) est confondue avec la courbe 3 représentant la croissance de *E. coli* K_{12} (λ) en présence seulement de P (3).

dans les mêmes conditions expérimentales et aux mêmes concentrations, la thymine et la cytosine n'ont qu'une action très faible.

2° L'addition d'adénine à une culture d'*E. coli* détermine une diminution de son taux de croissance qui varie suivant la concentration en adénine (si le taux de croissance est 2 pour la culture témoin, il n'est que de 1,5 pour la même culture en présence d'adénine à la concentration de 3.10^{-4}) (*fig.* 1).

Les résultats précédents, obtenus avec la souche lysogène $K_{12}(\lambda)$ ont été retrouvés avec la souche sensible $K_{12}(S)$, ce qui montre que la lyse étudiée ici est indépendante de celle qui suit l'induction d'une culture lysogène.

Les trois bases utilisées dans ces recherches, figurent parmi les constituants essentiels des acides nucléiques et, de plus, l'adénine entre dans la composition d'un certain nombre de coenzymes ([5]). L'étude électronique de ces trois composés a montré des différences importantes dans certains de leurs indices énergétiques et structuraux. En particulier, la valeur de l'énergie de résonance est beaucoup plus élevée pour l'adénine (3,894) que pour la thymine (2,050) et la cytosine (2,280) (calculs de B. Pullman) ([6]). Ces deux dernières bases sont pratiquement sans action sur la lyse de cultures d'*E. coli* soumises à la benzylpénicilline.

Certains travaux ([7]) ont mis en évidence de très précoces modifications dans les barrières osmotiques de *E. coli* soumis à l'action de la pénicilline. Cet antibiotique induirait la formation d'une substance (probablement une enzyme) qui attaquerait la membrane de la bactérie et provoquerait sa lyse. Dès lors, on pourrait émettre l'hypothèse que l'addition d'adénine aux cultures de *E. coli* soumises à cet antibiotique, favoriserait la production de cet enzyme et de ce fait augmenterait l'action lytique de la pénicilline. Mais il est possible également que l'action de l'adénine soit liée à l'influence inhibitrice qu'elle exerce, même à faible concentration ($1,7.10^{-4}$) (*fig.* 1), sur la croissance de la culture de *E. coli*.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) F. Nitti, J. Fossaert et M. Faguet, *Ann. Inst. Pasteur*, 70, 1944, p. 80.

([2]) H. G. Boman et Kerstin G. Eriksson, *J. Gen. Microbiol.*, 31, 1963, p. 339-352.

([3]) M. Faguet, *La photoélectricité dans l'enregistrement de la croissance bactérienne*, préface de J. Tréfouël, Hermann, Paris, n° 898, 1941 et *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 177-187.

([4]) Ce Mémoire paraîtra ultérieurement dans les *Annales de l'Institut Pasteur*.

([5]) B. Pullman, *La Biochimie électronique*, P. U. F., Paris, 1963, p. 64.

([6]) *Ibid.*, p. 24.

([7]) L. S. Prestidge et A. B. Pardee, *J. Bact.*, 74, 1957, p. 48.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages, 25, rue du Docteur Roux, Paris, 15e.*)

MICROBIOLOGIE. — *La position taxonomique des* Vibrio *et de certaines bactéries comparables*. Note (*) de M. **Michel Véron**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

Dans les classifications bactériennes, il serait souhaitable de ne conserver, dans un même genre, que des espèces ayant un coefficient $\overline{GC}$ % voisin, et de regrouper dans une même famille les genres qui ont le plus d'affinité phénétique. En application de ces principes, une classification des *Vibrio* et de certaines bactéries comparables est proposée.

La classification actuelle des *Vibrio*, telle qu'elle apparaît dans le *Bergey's Manual* [1], n'est pas entièrement satisfaisante pour les raisons suivantes :

a. les 34 espèces composant le genre *Vibrio* ont une physiologie très différente, puisque certaines espèces sont anaérobies facultatives (ou strictes) et fermentent le glucose, tandis que d'autres sont microaérophiles et inactives sur le glucose;

b. des bactéries comme les *Aeromonas*, physiologiquement très proches des *Vibrio*, sont placées dans la famille des *Pseudomonadaceæ*, donc assez loin des *Vibrio*;

c. enfin, on a rapporté au genre *Vibrio* des espèces ou des souches aérobies strictes, manifestement mal classées, telles que : la souche *Vibrio* 01 qui est une souche authentique de *Moraxella lwoffii* [[2], [3]]; la souche *V. cuneatus* qui appartient certainement à l'espèce *Pseudomonas fluorescens* [[4], [3]]; les espèces *V. percolans*, *V. cyclosites*, *V. neocistes* et *V. alcaligenes* qui sont inactives sur le glucose et ont été rangées dans une seule espèce attribuée à un genre nouveau, *Comamonas terrigena* [[4], [5]].

Nous avons donc cherché à améliorer cette classification en étudiant 42 souches de *Vibrio* et de bactéries comparables; cette étude porte d'une part sur les caractères génétiques de ces souches appréciés indirectement par leur coefficient GC % [2], d'autre part sur les caractères phénétiques des mêmes souches appréciés par la méthode de taxonomie numérique [3]. Pour l'ensemble des souches étudiées, une nouvelle classification peut être proposée; elle est basée sur les principes généraux suivants :

a. L'espèce bactérienne doit être établie sur la base de relations génétiques étroites entre les souches. Les souches d'une même espèce doivent donc avoir le même coefficient GC % ou des coefficients très peu dispersés autour d'une valeur moyenne, $\overline{GC}$ %, caractéristique de l'espèce.

b. De même, pour conserver un sens à la notion de genre, il serait souhaitable de n'admettre dans un même genre que des espèces ayant des coefficients $\overline{GC}$ % tous très voisins. Pour que l'hypothèse de l'existence d'un lien phylogénétique entre les espèces d'un même genre ne puisse pas être rejetée, il faut que la dispersion des coefficients $\overline{GC}$ % de ces

espèces soit faible, et qu'il n'y ait pas de branche manquante à l'éventail des valeurs $\overline{GC}$ % des espèces d'un même genre.

c. Par contre, une telle justification scientifique est tout à fait impossible pour les échelons taxonomiques supérieurs, tout au moins dans le cas des bactéries; ces échelons supérieurs ne sont rendus nécessaires que par des besoins pratiques de synthèse dans la compréhension globale du monde bactérien. On doit rassembler dans une même famille les genres qui ont le plus d'affinité phénétique, même si ces genres ont leurs valeurs $\overline{GC}$ % situées dans des zones éloignées.

Interprétés selon ces principes généraux, nos résultats nous ont déjà permis de considérer que les souches microaérophiles de *Vibrio*, *V. fetus* et *V. bubulus*, doivent être rangées dans un genre nouveau, *Campylobacter* ([2]), nettement distinct du genre *Vibrio*, aussi bien à cause de leurs coefficients GC %, situés entre 29 et 35 ([2]), que de leurs propriétés phénétiques ([3]). De même, les propriétés phénétiques [([6]), ([3])] et les coefficients GC % ([2]) permettent de séparer des *Aeromonas* les souches dites C 27 et désignées d'abord *A. shigelloides* ([7]); ces souches doivent être incluses dans le genre *Plesiomonas* ([6]) qui ne comprend qu'une seule espèce, *Pl. shigelloides*.

Les résultats acquis grâce à la technique de taxonomie numérique ([3]) permettent également de proposer une classification au niveau des familles. Pour composer ces familles, nous nous sommes basé d'une part sur les valeurs de similitude globale entre les phénons, et d'autre part sur le caractère fermentatif ou oxydatif du glucose, mis en évidence par la technique de Hugh et Leifson ([8]). Ce caractère a en effet une valeur taxonomique considérable, car il est en étroite corrélation avec le découpage en phénons : les souches d'un même phénon-73,5 sont ou bien toutes oxydatives (ou inactives), ou bien toutes fermentatives. Pour décrire les rapports des souches avec l'oxygène, nous avons utilisé la terminologie définie par Mc Bee, Lamanna et Weeks ([9]). La classification proposée est la suivante :

a. Famille des *Spirillaceæ* :

Morphologie : Bactéries à Gram-négatif, en forme de bâtonnet incurvé; lorsqu'elles sont longues ou accolées bout à bout, les cellules ont une forme hélicoïdale avec une spire (forme en S) ou plusieurs spires; cellules rigides, non sporulées, mobiles grâce à une ciliature toujours polaire, monotriche ou multitriche; fréquence des formes arrondies (sphéroplastes ou sphéroïdes).

Cultures : Aérobies (strictes) ou microaérophiles; besoin fréquent en CO_2 comme facteur de départ (*Campylobacter*).

Métabolisme : Bactéries chimioorganotrophes et oxybiontiques; possibilité de respiration anaérobie des nitrates; réaction de l'oxydase positive; rôle énergétique prédominant du cycle tricarboxylique; glucides presque

toujours inutilisables comme aliment énergétique; épreuve de Hugh et Leifson ([8]) : glucose et autres glucides non fermentés et non oxydés.

Habitat : Bactéries saprophytes de l'eau douce ou marine, ou parasites de l'homme et des animaux à sang chaud; quelques espèces sont pathogènes pour l'homme ou les animaux supérieurs.

Genres : La famille des *Spirillaceæ* comprend en particulier les genres *Spirillum*, genre-type (GC % : 49 à 61 environ), et *Campylobacter* (GC % : 29 à 35 environ).

Signalons que le caractère microaérophile, caractéristique des *Campylobacter*, a été trouvé aussi chez certaines souches de *Spirillum* ([3]). D'autre part, les espèces *Camp. sputorum* et *Camp. bubulus*, décrites d'abord comme anaérobies strictes, sont en réalité incapables de cultiver ([10]) ou seulement avec un rendement infime ([11]), si les conditions d'anaérobiose sont rigoureuses.

b. Famille des *Vibrionaceæ* nov. fam. :

Morphologie : Bactéries à Gram-négatif, en forme de bâtonnet droit ou incurvé; deux cellules incurvées accolées bout à bout peuvent réaliser une forme en S; cellules rigides, non sporulées, habituellement mobiles grâce à une ciliature toujours polaire; certaines cellules peuvent présenter en outre quelques cils latéraux à certains stades de la culture; présence possible de sphéroplastes (*Vibrio*).

Cultures : Anaérobies facultatives ou strictes; culture abondante sur milieux peptonés simples.

Métabolisme : Bactéries chimioorganotrophes et oxybiontiques (quelques souches seraient anoxybiontiques); réaction de l'oxydase positive (exceptions possibles); métabolisme fermentatif du glucose, avec ou sans production de gaz; fermentation butylène-glycolique chez de nombreuses espèces ou variétés; nombreuses espèces protéolytiques et indologènes.

Habitat : Essentiellement dans l'eau douce et marine, parfois dans le tube digestif des animaux; quelques espèces ou variétés sont pathogènes.

Genres : La famille des *Vibrionaceæ* comprend en particulier les genres *Vibrio*, genre-type (GC % : 44 à 50 environ), *Aeromonas* (GC % : 57 à 63 environ) et *Plesiomonas*, ce dernier n'ayant qu'une espèce, *Pl. shigelloides* (GC % : 52 environ).

Cette définition de la famille des *Vibrionaceæ* tient compte de l'existence possible (bien qu'aucune souche ne paraisse disponible) d'espèces anaérobies strictes, anoxybiontiques, dépourvues de la chaîne respiratoire des cytochromes; mais l'inclusion, d'abord admise ([2]), de ces espèces dans le genre *Vibrio sensu stricto* ne paraît pas s'imposer. Ce genre *Vibrio sensu stricto* devrait, à notre avis, ne comporter que des espèces dont les cellules sont céphalotriches et monotriches, anaérobies facultatives et oxybiontiques, possèdent la chaîne respiratoire des cytochromes, et fermentent le glucose sans production de gaz. Le genre *Oceanomonas* ([12]),

s'il est prouvé qu'il est différent du genre *Aeromonas*, devrait être inclus dans la famille des *Vibrionaceæ*.

c. La famille des *Pseudomonadaceæ* devrait, à notre avis, ne comprendre que des espèces oxydatives ou inactives vis-à-vis du glucose. C'est une des raisons pour laquelle nous avons proposé de retirer les *Aeromonas* de cette famille.

Le genre *Pseudomonas*, genre-type de la famille, a des valeurs GC % situées entre 60 et 67 environ. Le genre *Comamonas* n'est représenté que par l'espèce *Com. terrigena* (GC % : 64 environ); ce genre ne diffère pas significativement du genre *Pseudomonas* ([3]), et nous proposons donc d'admettre la combinaison *Pseudomonas terrigena* comb. nov. et de rejeter le genre *Comamonas* qui n'est pas justifié.

d. Les trois familles définies ci-dessus pourraient être incluses dans l'ordre des *Pseudomonadales* tel qu'il est décrit dans le *Bergey's Manual* ([1]).

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) R. S. Breed, E. G. D. Murray et N. R. Smith, *Bergey's Manual of determinative Bacteriology*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1957, 7e éd.

([2]) M. Sebald et M. Véron, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 897-910.

([3]) M. Véron, *Ann. Inst. Pasteur* (sous presse).

([4]) G. H. G. Davis et R. W. A. Park, *J. gen. Microbiol.*, 27, 1962, p. 101-119.

([5]) R. Hugh, *Int. Bull. Bact. Nom. Taxon.*, 12, 1962, p. 33-35.

([6]) H. Habs et R. H. W. Schubert, *Zbl. Bakt.*, I Orig., 186, 1962, p. 316-327.

([7]) W. H. Ewing, R. Hugh et J. G. Johnson, *Studies on* Aeromonas group, U. S. Dept. of Health, Education and Welfare, Communicable Disease Center, Atlanta, Georgia, U. S. A., 1961.

([8]) R. Hugh et E. Leifson, *J. Bact.*, 66, 1953, p. 24-26.

([9]) R. H. Mc Bee, C. Lamanna et O. B. Weeks, *Bact. Rev.*, 19, 1955, p. 45-47.

([10]) R. D. Fletcher et W. N. Plastridge, *J. Bact.*, 87, 1964, p. 352-355.

([11]) W. J. Loesche, R. J. Gibbons et S. S. Socransky, *J. Bact.*, 89, 1965, p. 1109-1116.

([12]) Y. Miyamoto, K. Nakamura et K. Takizawa, *Japan. J. Microbiol.*, 5, 1961, p. 477-486.

(*Service de Microbie Technique, Institut Pasteur, 25, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Suppression par les spirolactones de l'effet natriurétique de l'angiotensine propre à certains cirrhotiques.* Note (*) de MM. **Jules Stahl, Henri Jahn, Philippe Réville**, Mme **Thérèse Kurtz** et M. **Francis Kuntzmann**, présentée par M. Robert Courrier.

L'action rénale de l'angiotensine II (1) en perfusion intraveineuse étudiée chez 21 sujets cirrhotiques a provoqué chez six d'entre eux une importante augmentation de la natriurèse. Cette réponse natriurétique semble être pour certains cirrhotiques une caractéristique qui n'est en relation, ni avec l'état œdémateux, ni avec d'autres critères, soit cliniques, soit biologiques. L'administration préalable de spirolactones a permis d'inhiber l'effet natriurétique de l'angiotensine II, ce qui permet de penser que celle-ci agit sur la partie distale du tubule rénal.

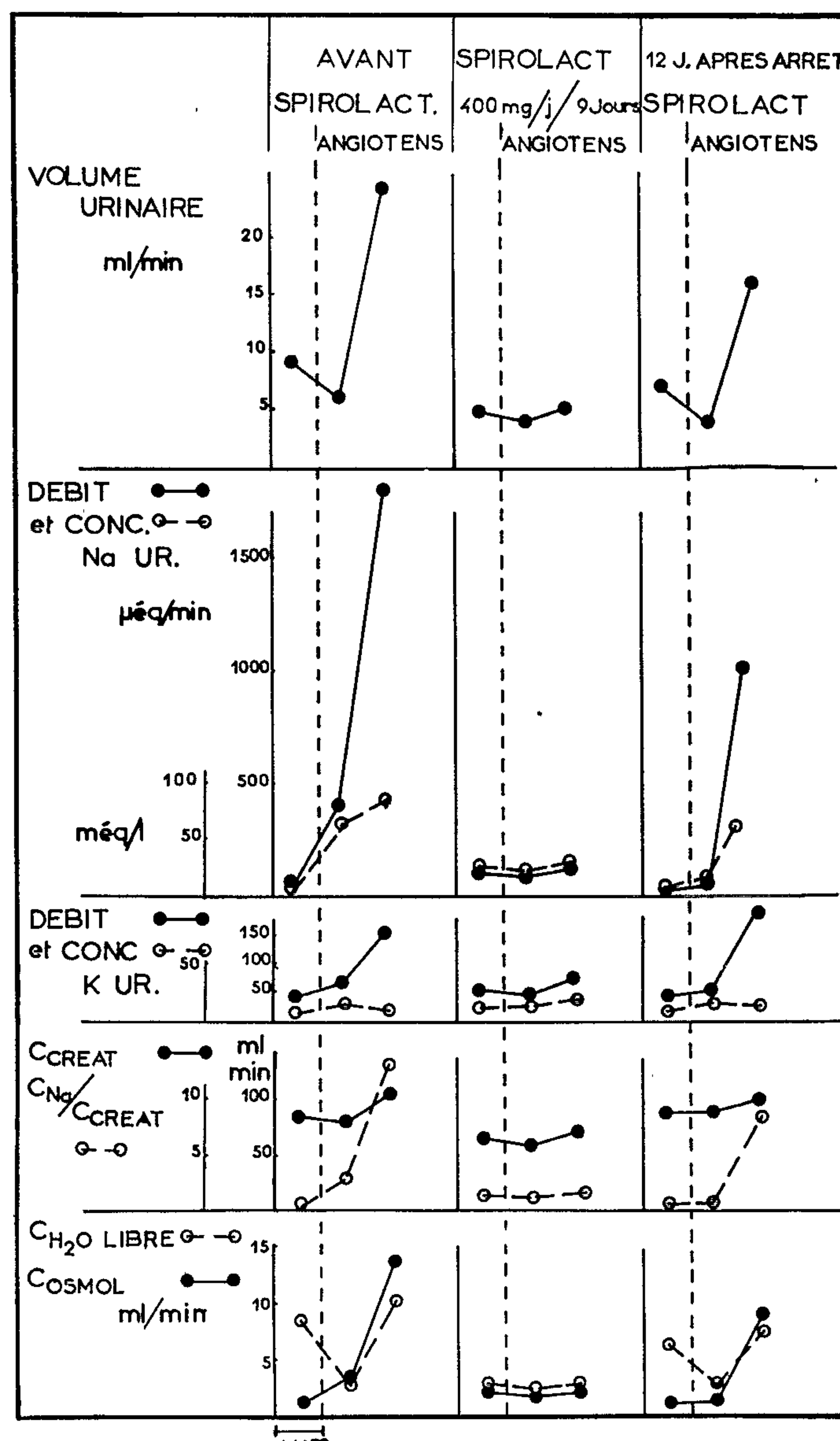
La perfusion intraveineuse d'angiotensine II (1) entraîne chez l'Homme normal une diminution de l'excrétion rénale du sodium, du chlore et de l'eau, avec un abaissement du flux sanguin rénal, alors que la filtration glomérulaire reste inchangée ou diminue [(2), (3), (4)]. Chez les hypertendus [(4), (6), (7), (8)] et chez les cirrhotiques (5) avec ascite et œdèmes par contre, l'angiotensine exerce un effet natriurétique. Dans les cas de cirrhose, Laragh et coll. (5) ont observé une augmentation du rapport entre la « clearance » du sodium et la « clearance » de l'inuline ($^{C}Na/^{C}In$), une augmentation plus marquée de la « clearance » osmolaire que celle de l'eau libre. D'après ces constatations, ces auteurs ont suggéré que l'angiotensine inhibe la réabsorption du sodium à la fois au niveau de la partie proximale et distale du tube rénal. Ces effets de l'angiotensine sont immédiats et surviennent avant que l'effet tubulaire de l'aldostérone ne puisse intervenir (9).

Nous avons pratiqué des perfusions d'angiotensine chez 21 sujets cirrhotiques selon la technique proposée par Laragh (5) : administration le matin à jeun de 1 l d'eau en 1 h, suivie d'une perfusion de soluté glucosé isotonique dans le but d'obtenir un débit urinaire constant, puis administration d'angiotensine pendant 2 h. La dose d'angiotensine infusée par minute est réglée de façon telle que la tension artérielle maximale constamment contrôlée s'élève d'environ 30 mm de mercure par rapport à la pression maximale de base du sujet. D'une façon général la réactivité tensionnelle du cirrhotique à l'égard de l'angiotensine est remarquablement faible.

Nous avons comparé les volumes urinaires, les débits et concentrations du sodium et du potassium urinaire, la « clearance » osmolaire et de l'eau libre des deux périodes de contrôle de 30 mn qui précèdent l'administration d'angiotensine et des quatre périodes de 30 mn correspondant à la perfusion d'angiotensine. Les valeurs qui figurent dans le tableau correspondent aux moyennes de deux périodes consécutives de 30 mn.

Parmi les 21 sujets cirrhotiques étudiés, nous avons observé une augmentation de la diurèse sodique chez six sujets, alors que chez les 15 autres, le débit sodique n'a pas subi de modifications.

Chez un même sujet cirrhotique la répétition de l'épreuve a toujours donné une réponse qualitativement identique, soit positive, soit négative,



et pour lui caractéristique. Ni l'état clinique, ni les tests biologiques, ni les particularités du fonctionnement rénal (« clearance » de la créatinine, élimination de l'eau, élimination du sodium, rapport Na/K urinaire) n'ont permis de prévoir le type de réponse à l'égard de l'angiotensine.

Il est intéressant de noter que l'effet natriurétique de l'angiotensine a persisté même après vidange de l'ascite et des œdèmes. Nous avons

essayé d'influencer, sans jamais y réussir, la réponse négative à l'égard de l'angiotensine par divers procédés, tels que régime déchloruré, régime salé, administration préalable de potassium, de cortisone, de théophyline, d'aldostérone.

Par contre, l'administration de spirolactones (SC 9420) pendant 6 à 10 jours à des sujets cirrhotiques qui avaient répondu à l'angiotensine par une augmentation du débit sodique, a permis de façon tout à fait régulière d'inhiber l'effet natriurétique. Cet effet des spirolactones a été étudié chez quatre sujets. Il a été observé en phase œdémateuse et en dehors de tout œdème.

La figure représente une de nos observations, qui montre qu'après 9 jours d'administration de 400 mg de spirolactones par jour, l'effet natriurétique de l'angiotensine est supprimé, la concentration du sodium urinaire ne s'élève plus, le rapport $^{C}Na/^{C}In$, la « clearance » osmolaire, la « clearance » de l'eau libre et la diurèse restent inchangés.

Cet effet inhibiteur des spirolactones est réversible. En effet, 12 jours après arrêt des spirolactones, l'effet natriurétique de l'angiotensine reparaît. A noter qu'après administration de spirolactones l'angiotensine ne produit pas l'antidiurèse et l'antinatriurèse, telle qu'elle les produit chez le sujet normal.

La natriurèse observée chez les cirrhotiques après administration de noradrénaline, que Laragh (5) met essentiellement sur le compte d'une augmentation de la filtration glomérulaire, n'est que très faiblement inhibée par l'administration préalable de spirolactones.

Ces constatations permettent de penser que l'effet natriurétique de l'angiotensine tel qu'on peut l'observer chez certains cirrhotiques s'exerce au niveau du tubule rénal, et plus spécialement au niveau du tubule distal. Le mécanisme de cette action reste à préciser. La possibilité d'une interaction de l'aldostérone et de l'angiotensine au niveau tubulaire peut être envisagée.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) La Société Ciba nous a fourni l'Angiotensine II.

(2) K. D. Bock, H. Dengler, H. J. Krecke et G. Reichel, *Klin. Wschr.*, 36, 1958, p. 808.

(3) K. D. Bock et H. J. Krecke, *Klin. Wschr.*, 36, 1958, p. 69.

(4) W. S. Peart et J. J. Brown, *Lancet*, 1, 1961, p. 28.

(5) J. H. Laragh, P. J. Cannon, C. J. Bentzel, A. M. Sicinski et J. I. Meltzer, *J. Clin. Invest.*, 42, 1963, p. 1179.

(6) H. Dustan, C. Nijenson et A. C. Corcoran, *J. Clin. Invest.*, 34, 1955, p. 931.

(7) P. Biron, M. Chrétien, E. Koiw et J. Genest, *Brit. Med. J.*, 1962, p. 1569.

(8) J. Genest, R. Boucher, W. Nowaczynski, E. Koiw, de Champlain, P. Biron, M. Chrétien et J. Marcaurele, *Aldosterone*, Blackwell, 1964, p. 393.

(9) R. Schroder, *Klin. Wschr.*, 40, 1962, p. 752.

(Laboratoire de Pathologie interne et expérimentale, Clinique médicale B, Faculté de Médecine, Strasbourg, Bas-Rhin.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE ANNUELLE DES PRIX DU LUNDI 13 DÉCEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

M. **Jacques Tréfouël** prononce l'allocution suivante :

Messieurs,

Pourquoi faut-il que la tradition m'oblige à évoquer tout d'abord le souvenir de ceux qui ont déserté nos rangs, fauchés par la mort qui, cette année, nous a durement éprouvés en nous ravissant 15 des nôtres : 6 Membres, 9 Correspondants.

Notre peine ne peut trouver de meilleur réconfort que dans l'hommage que nous rendons à l'aide qu'ils ont représentée pour nous par le déroulement de carrières et de travaux que nous allons maintenant rappeler.

Si tant de jeunes se passionnent aujourd'hui pour l'étude de la Géologie sous-marine c'est beaucoup à **Jacques Bourcart** qu'ils le doivent, à ses dons de professeur, d'animateur et d'innovateur. Mais ce n'est pas sans heurt que son goût pour la mer peut se satisfaire au cours de son existence. Comblé, dans son enfance, par ses vacances passées sur les côtes de la Manche et à Roscoff, il réussit, à 20 ans, à obtenir une licence de sciences naturelles puis à entrer à l'Institut océanographique. Mais en 1913, c'est-à-dire à 22 ans, il est appelé sous les drapeaux et, comme beaucoup de ses amis alsaciens, il choisit de partir au Maroc; en géographe, il étudie les confins sahariens comme il étudiera bientôt la géographie et la géologie de l'Albanie où l'entraîne la guerre. A son retour, il est nommé chef de travaux de Géologie dynamique à la Sorbonne puis professeur sans chaire en 1937. Tous les instants qu'il peut distraire alors, il les consacre à poursuivre ses recherches géologiques au Maroc et l'étude du Quaternaire du littoral atlantique lui suggère l'idée de sa théorie de « la flexure continentale ». Il revient à ses passions de jeunesse en étudiant la Géologie littorale ou sous-marine, la morphologie et la sédimentation profondes,

dans l'archipel canarien où ses études le conduisent; mais ceci se passe en 1937 et une nouvelle guerre l'oblige à partir pour le Liban et la Syrie.

Lorsqu'en 1942 il est de retour en France, il devient un actif résistant; ses connaissances géologiques lui permettent d'indiquer les plages propices à des débarquements alliés et son courage habituel l'entraîne à participer aux campagnes de France et d'Allemagne. Lorsqu'en 1955 il est professeur à la Sorbonne, titulaire de la chaire de Géographie physique et de Géologie dynamique, il a réalisé l'un des aspects de sa brillante carrière, mais il a aussi poursuivi son premier rêve en développant les laboratoires affectés à sa chaire et fondé un laboratoire annexe à Villefranche-sur-Mer. Sa présence sur le littoral méditerranéen lui permet de guider des opérations de sondage, de participer à des plongées en bathyscaphe et en soucoupe plongeante, de dresser des cartes morphologiques de la Méditerranée occidentale.

C'est en véritable pionnier de deux domaines scientifiques complémentaires qu'a vécu Jacques Bourcart, qui fut aussi un professeur dynamique, entraînant dans son sillage une pléiade de jeunes qui savent poursuivre son œuvre et lui garder une reconnaissance profonde; leur attachement et leur peine trouvèrent une dernière fois l'occasion de se manifester en l'accompagnant au cimetière de Montparnasse le 24 juin dernier.

Il est des hommes dont la disparition est inimaginable tant leur efficacité apparaît intacte. Jusqu'à l'an dernier, le Professeur **Marcel Delépine**, malgré ses 93 ans, travaillait encore de ses mains dans son laboratoire et, un mois avant sa mort, il était parmi nous. La densité des Notes présentées par lui-même ou par son intermédiaire, l'assiduité du Professeur Delépine à nos séances depuis qu'il avait été nommé Membre de l'Académie des Sciences en 1930, resteront mémorables.

Ses études de pharmacie l'avaient bien préparé à sa carrière de chimiste et à son double enseignement à la Faculté de Pharmacie et au Collège de France. Je rappellerai quelques dates :

1871 : sa naissance;
1898 : il est docteur ès sciences;
1899 : il passe le concours de l'Agrégation de la Faculté de Pharmacie;
1904 : il est agrégé de Chimie et de Toxicologie;
1906 : il publie un traité de Chimie organique avec Armand Gautier;
1913 : il est professeur à la Faculté de Pharmacie;
1930 : il prend possession, au Collège de France, de la chaire de Berthelot dont il avait été le préparateur.

Sa thèse de Pharmacie avait porté sur la séparation des méthylamines par l'aldéhyde formique; celle de Physique, sur les amines et amides dérivés des aldéhydes. Dans un exposé de titres datant de 1925 il est obligé de répartir ses travaux entre les rubriques : Chimie minérale, Chimie organique, Chimie générale. Il s'agissait d'une époque révolue où il était encore possible, à un esprit éclairé et préparé d'embrasser l'ensemble de la Chimie.... Parmi ses travaux, citons ceux sur les sels complexes de platine et d'irridium, sur la fabrication du tungstène nécessaire à la confection des lampes électriques à filament; sur les aldéhydes formique et dicrotonique, les acétals et les amines pour lesquelles il a donné des méthodes de préparation qui portent son nom; sur les bases pyridiniques, les aminonitriles, les terpènes; sur des composés sulfurés variés, tel le sulfure d'éthylène dont l'existence était considérée comme impossible; il en avait reconnu la propriété de « fumer l'air » : l'oxyluminescence, visible à l'obscurité, l'émerveillait toujours. Tout ceci représentait plus de 200 publications avant sa retraite, 60 depuis. Sa contribution au grand *Traité de Chimie organique* de Grignard comporta 175 pages sur la stéréochimie.

Son étonnante culture scientifique, il l'avait acquise par ses propres moyens étant né de parents cultivateurs qu'il vénérait et dont il évoque le souvenir avec une piété et un romantisme bien émouvants : « Ma mère nourrissait 10 à 12 personnes à cœur d'année, fabriquant même le pain à la maison.... Je revois mon père, parti de grand matin pour une semaille de blé, faisant un grand signe de croix avant de lancer la première poignée et confiant à Dieu et à la Nature la semence nourricière ».

C'est dans un harmonieux équilibre qu'il a vécu et a fermé les yeux le 21 octobre dernier.

Gaston Cordier est mort... il sera difficile d'oublier le chagrin avec lequel se propagea cette nouvelle, la vague de consternation qui déferla sur le monde scientifique en ce mois d'août 1965 qui nous ravissait l'un des nôtres, celui dont la silhouette jeune et élégante embellissait toutes les réunions de travail ou les manifestations mondaines; celui dont la vitalité réconfortante nous laissait espérer de nombreuses années d'activité fructueuse à l'image des précédentes. Il apparaissait rempli de l'aventure de vivre, du plaisir de l'action et de la joie d'accomplir. Comme si la vie, qui allait lui être si cruellement arrachée, voulait, par un souci d'équité, le remercier d'être ce qu'il était, tous les honneurs vinrent à lui en ces années 1962-1963 qui en firent l'élu de l'Académie des Sciences, de l'Académie nationale

de Médecine, enfin le Doyen de cette Faculté de Médecine à laquelle il prodigua pendant deux ans l'excellence de ses dons. Nous savons tous qu'il ne s'agit point là d'une tâche aisée : intelligence, esprit d'initiative, équilibre, diplomatie, c'est-à-dire quelques-unes de ces qualités essentielles à une telle charge, Gaston Cordier les possédait à un tel degré qu'il se voua à ses nouvelles fonctions avec une fouge et une intensité qui ne lui laissaient que peu de temps pour satisfaire encore sa véritable vocation d'anatomiste-chirurgien; vocation, car l'attrait qu'avait exercé sur lui la médecine ne s'expliquait par aucun exemple familial. Il fut docteur en médecine en 1933; en 1939, agrégé d'anatomie chez Henri Rouvière, son père spirituel; en 1942, chirurgien des Hôpitaux; professeur d'anatomie en 1952 et de clinique chirurgicale, à la Pitié, en 1959. La chirurgie le passionnait et il la pratiquait avec précision et habileté dans les domaines les plus variés : glandes endocrines, corps thyroïdien, gynécologie, poumons. Il rédigea, avec Christian Cabrol un livre comportant plus de 500 figures, consacré à la topographie et à la chirurgie lobaire et segmentaire de l'appareil pulmonaire; notre Académie, d'ailleurs, ne manqua pas de couronner ce remarquable Ouvrage. L'œuvre écrite de Cordier comporte bien d'autres Mémoires sur des questions de nosologie, de pathologie et de technique.

Ce qui marquera certainement les étudiants en médecine c'est le souvenir de la joie et du brio avec lesquels il les instruisait. Il se sentait des leurs par la jeunesse de ses vues et de son physique. Comment admettre qu'il avait en réalité 62 ans ! Comment, surtout, réaliser que le fil de cette vie encore si pleine de promesses s'est rompu avec tant de brutalité dans ce décor merveilleux de la Corse où « l'âme de la beauté devait lui communiquer son silencieux message ».

La carrière de Sir **John Russel** est l'un des plus beaux exemples de ténacité qu'on puisse concevoir.

Son père ne put, au départ, lui fournir aucune aide matérielle et c'est en exerçant de multiples métiers qu'il réussit cependant à passer, à 29 ans, une thèse de Doctorat ès sciences sur l'oxydation du phosphore. Après un séjour de six ans au Collège agricole de Wye, où il enseigna tout en poursuivant ses recherches sur l'agriculture et la composition des sols des divers comtés d'Angleterre, il partit pour la Station de Rothamsted dont il devait bientôt assurer la direction et ce pendant plus de 30 ans. Agronome avant tout, il s'intéressait aussi à la botanique, à la physique, à l'entomologie

enfin à la microbiologie du sol, science fondée par notre grand Winogradsky pour lequel Sir John Russel professait une profonde admiration, admiration qui s'étendait, d'ailleurs, entre autres, à Vieille qui fut son professeur au Collège de France. Ses travaux et ses écrits, tel son livre *World population and World Food Supplies* lui valurent une belle notoriété en Angleterre où il fut élu Membre de la Royal Society et en France où notre Académie des Sciences le nomma Correspondant en 1925 et Associé étranger en 1947.

L'annonce de sa mort, le 12 juillet 1965 à l'âge de 93 ans fut accueillie avec grande tristesse par la France qu'il avait su aimer et qui, elle, l'avait adopté et par l'Angleterre pour laquelle il avait tant œuvré, en particulier pendant la guerre, en lui assurant une production alimentaire accélérée.

Son pays avait reconnu tous ses remarquables services en lui décernant ses plus belles récompenses.

Le Professeur **Arthur Holmès**, Professeur de Géologie et de Minéralogie à l'Université d'Edimbourg, naquit en 1890 à Hebburn. Il poursuivit ses études au Collège impérial des Sciences et de Technologie jusqu'en 1910; par deux fois, sa carrière fut interrompue : une expédition au Mozambique se termine par une grave crise d'hématurie qui le ramène une première fois à son Collège qu'il quitte encore pour une incursion dans l'industrie des pétroles où il travaille en géologue. Mais en 1924 il est nommé directeur de la chaire nouvellement créée de Géologie à l'Université de Durham et ses travaux de pétrologie font école. L'Université d'Edimbourg lui confie, en 1943, la chaire de Géologie où il devint aussi célèbre par son enseignement que par ses Ouvrages remarquablement écrits. Il possède à son actif 200 publications dont : l'*Age de la Terre; Méthodes pétrographiques et calculs et principes de Géologie physique.*

L'origine des roches pyrogénées, l'étude des roches alcalines d'Afrique et de l'Inde, le problème épineux des granites, ont particulièrement retenu son attention.

Il avait 30 ans lorsque Rutherford réalisait que la radioactivité pouvait fournir un moyen de déterminer l'âge véritable des minéraux. Holmès, dans le laboratoire de Strutt, devint l'un des pionniers de cette science capable de fixer les dates des roches.

Mais bien d'autres domaines voisins bénéficièrent de ses lumières et par-dessus tout l'attira l'aspect profondément philosophique des Sciences de la Terre.

Malgré des déficiences de santé, Holmès poursuivit son activité jusqu'au bout de ses forces. Cette année même il publiait la deuxième édition très élargie de son traité : *Principes de la Géologie physique.*

Avec la mort d'Holmès, survenue le 20 septembre 1965, le monde perd l'un des plus grands spécialistes en Géologie et en Minéralogie. Notre Académie l'avait élu Associé étranger en 1955.

La mort toute récente de **Hugh Latimer Dryden** atteint profondément la science aéronautique. La carrière de ce grand physicien-mathématicien, né dans le Maryland, aux États-Unis en 1898, fut aussi rapide que brillante : à 22 ans, il était déjà Chef de la Section aérodynamique du National Bureau of Standards dont il devait finalement devenir co-Directeur; il ne quitta ce poste que pour diriger, en 1947, la N. A. C. A., principal organisme de la recherche aéronautique aux États-Unis, qui devait devenir, onze ans plus tard, la N. A. S. A. ou National Aeronautical and Space Administration.

A Hugh Dryden, l'Amérique doit des réalisations toujours à la pointe du progrès : le seul engin autoguidé au but par radar utilisé en combat naval dans le Pacifique pendant la seconde guerre mondiale et les précurseurs des armes que nous connaissons aujourd'hui sous le nom d'engins spatiaux. Il fut à la base de la naissance du satellite artificiel, de l'avion ou de l'engin à propulsion par l'énergie nucléaire. Depuis 1955, date à laquelle notre Compagnie l'avait élu Correspondant, Hugh Dryden s'était penché, entre autres, sur le problème angoissant des fatigues et des ruptures de matériel d'avion provoquant les accidents des « *Comet* ».

C'est aussi en philosophe qu'œuvra Hugh Dryden tendu vers le but d'utiliser les nouvelles découvertes pour le bien de l'humanité; plusieurs ouvrages le prouvent, tel celui intitulé : *l'Aviation, instrument de paix.*

D'autres spectaculaires travaux l'avaient fait élire, en 1952, à la Présidence de l'Union Internationale de Mécanique qu'avait illustrée notre regretté Confrère Joseph Perès.

Un savant aussi complet devait être honoré en France, une fois de plus : l'Académie des Sciences le nomma Membre Associé étranger deux ans à peine avant que nous ayons à déplorer la disparition d'un homme profondément sympathique et trop tôt soustrait à l'admiration de tous.

Réparant un oubli, je dois d'abord parler de l'Abbé **Paul-Victor Fournier**, Correspondant pour la section de botanique, qui est mort à Poinson les Grancey, Haute-Marne, le 20 mai 1964. L'Académie n'en a été informée

qu'au mois de mars de cette année. Il se trouve ainsi que mon prédécesseur ne lui a pas rendu l'hommage traditionnel, c'est pour moi un devoir de le faire aujourd'hui.

Indépendant, mais travailleur inlassable, Paul Fournier a laissé une œuvre considérable intéressant la *Flore de la France et du littoral méditerranéen*. De 1932 à 1946 il dirigea le *Monde des Plantes* dont la publication interrompue a été reprise par Henri Gaussen. Il étudia particulièrement les *Cactées et les plantes grasses* auxquelles il consacra un bel ouvrage illustré. Nous lui devons aussi une relation des *Voyages et découvertes scientifiques des Missionnaires naturalistes français à travers le monde pendant cinq siècles* (du XVe au XIXe).

Enfin il a laissé des études inédites sur Pline l'ancien, la flore des auteurs anciens, les plantes de la Bible.

A la suite du Professeur **Bertil Lindblad** nous serons entraînés maintenant dans le monde des étoiles et des galaxies.

Né en 1895, en Suède, Bertil Lindblad reçoit le grade de docteur, en 1920, à Uppsala, puis il parcourt les États-Unis avant de revenir à Stockholm où il est nommé directeur de l'Observatoire. La recherche de la distance des étoiles l'intéresse particulièrement ainsi que celle de leur classification : il propose pour celle-ci une méthode basée sur le type spectral et la classe de luminosité; « le critère de Lindblad » découle de l'effet de luminosité sur les étoiles rouges dû aux bandes du cyanogène. Le critère s'étend aux étoiles chaudes par des mesures effectuées au voisinage des raies de l'hydrogène.

Ces études statiques se doublent de recherches dynamiques : la notion de rotation galactique prend corps et restera attachée à son nom. Entre autres problèmes, celui des orbites individuelles décrites par les étoiles retient l'attention de Lindblad; la première théorie de ces orbites a permis l'interprétation du mouvement de dissociation des étoiles jeunes. Il propose ensuite la théorie de la structure spirale des galaxies et étudie la formation des anneaux, des barres et des bras observés dans les galaxies.

Enfin, il s'intéresse à la dissolution des nuages d'étoiles le long d'orbites qui ne sont pas circulaires : les orbites de dispersion.

Bertil Lindblad aimait la France qui le lui rendait bien : n'a-t-il pas formé des élèves français qui perpétueront ses travaux ? Notre Académie lui décerna la médaille Janssen et c'est depuis 1949 qu'elle l'avait élu Correspondant.

En octobre 1882 naissait **Charles Poisson** qui devait devenir un jour le Père Poisson de la Compagnie de Jésus où il entra à l'âge de 28 ans après avoir servi dans la Marine comme élève de l'École Navale.

La guerre de 1914-1918 lui permit de faire preuve de qualités de courage qui lui valurent la Légion d'honneur et la Médaille belge de l'Yser.

A son retour, c'est à Tananarive qu'il fut envoyé pour y diriger l'observatoire; il y adjoignit une station séismologique et ses études des tempêtes tropicales et des cyclones de l'Océan Indien représentent une des plus belles et des plus rares contributions à cet intéressant sujet. Deux de ses livres sont bien connus, l'un sur la *Météorologie de Madagascar*, l'autre sur le *Magnétisme terrestre*. Ainsi nous est révélée plus proche et plus vivante cette grande île chère au cœur des Français comme elle le fut à celui de Charles Poisson qui lui consacra la plus grande partie de sa vie. En 1934, l'Académie des Sciences lui a décerné le Prix Victor Raulin et l'année suivante elle l'élisait Correspondant pour la Section de Géographie et de Navigation.

C'est à Genève, en 1878, que naquit le grand chimiste **Émile Briner** et c'est dans cette ville qu'il dirigea le Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences. Mais il venait souvent en France où des amis fidèles, tel notre regretté Confrère Pierre Jolibois, par exemple, l'accueillaient avec une joie particulière et un intérêt extrême suscité par ses beaux travaux.

L'ozone, dont il avait donné les meilleures conditions de préparation, avait tout d'abord retenu son attention comme catalyseur de nombreuses réactions chimiques; il avait aussi démontré qu'à une plus grande dilution de l'ozone correspondait un nombre plus élevé de molécules d'oxygène participant à l'oxydation. L'un des premiers, Émile Briner utilisa la spectrographie infrarouge pour démontrer la structure des ozonides.

Ses recherches suivantes eurent comme pivot l'oxyde azotique dont la synthèse par le procédé à l'arc avait été effectuée par ailleurs. Comme pour la préparation de l'acide nitrique, Émile Briner prouva que l'adjonction de certains éléments, au métal des électrodes, ou bien le changement de fréquence du courant, influençaient le rendement des réactions. La notion de stabilité de l'oxyde azotique fut détruite par Briner : en 1 h sous 300 atm de pression, on obtient un mélange liquide d'oxyde et d'anhydride azoteux. L'étude de la peroxydation de l'oxyde azotique fut aussi à son programme. Quand il s'occupa de sa formation à haute température il fut amené à

ébranler les calculs de Nernst et Haber : l'expérience vérifia ses prévisions. C'est aussi en théoricien qu'il avait avancé l'idée que des phénomènes radioactifs plutôt que des réactions chimiques devaient être à l'origine de l'énergie solaire.

Tous ses Confrères ont été profondément affectés par la mort de ce grand savant survenue dans sa ville natale le 11 avril dernier.

René Locquin, né en 1876 à Nevers, poursuivit la préparation de sa licence à Lyon, Lille, Nancy et à Paris dans le laboratoire de Bouveault où il soutint sa thèse *Action de l'acide nitreux et de ses dérivés sur les éthers et les acides cétoniques substitués.*

Après un an de séjour en Allemagne, il devint, en 1909, Maître de Conférence de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Lyon où, malgré l'interruption due à la guerre, il poursuivit sa carrière : depuis 1947 il en était professeur honoraire.

Son premier travail, sollicité par Bouveault, eut trait à l'action de l'hexaméthylènetétramine sur les esters éthyliques chloro- et bromoacétiques qui, d'après la réaction de Delépine, aboutit au chlorhydrate ou bromhydrate de l'ester éthylique du glycocolle. Le sujet de sa thèse fut la nitrosation des esters acidylacétiques substitués. Avec Bouveault il travailla aussi sur les acyloïnes qui, déshydrogénées, donnent des dicétones, tandis qu'aidé d'autres collaborateurs il s'attaquait aux problèmes des organomagnésiens, de la constitution du linalol, de la transformation de l'essence de citronnelle en essence de rose. Enfin, les pinacones, les pinacolines, les pyrazolines, entre autres, retinrent son attention.

Le grand *Traité de Chimie organique* de Grignard comporte des historiques extrêmement intéressants de René Locquin sur la représentation écrite des divers groupements chimiques. Après la mort de Grignard, il prit la direction de ce traité de 1935 à 1955.

Notre Académie l'avait élu Correspondant en 1944. C'est à Évian qu'il mourut le 13 juillet 1965 n'ayant jamais cessé d'être l'apôtre d'une collaboration entre chimistes bien dans la ligne de l'École de Friedel.

Maurice Bouly de Lesdain avait 96 ans lorsqu'il mourut le 3 janvier 1965.

L'Académie des Sciences l'avait élu en 1945 Correspondant en tant que lichénologue. Son érudition dans ce domaine était prodigieuse : 200 Notes en 60 ans décrivent des lichens de toutes provenances : Tunisie, Maroc, Italie, Guadeloupe, Cuba, Louisiane, Colombie britannique, îles

Kerguelen; ses correspondants l'aidaient avec enthousiasme, mais lui-même payait de sa personne, parcourant les bois du Nord où il notait un changement d'équilibre dans la répartition des espèces : celles qui envahissaient les chênes et les bouleaux avaient cessé brusquement, sans cause apparente, de se multiplier et étaient remplacées par d'autres. De même, Bouly de Lesdain démontrait qu'il n'y a plus, au jardin du Luxembourg, une seule des 33 espèces de lichens recueillies en 1866 par Nylander.

Bouly de Lesdain était aussi un fervent de la Biologie et de l'Écologie. Dans sa thèse de doctorat ès sciences soutenue à 41 ans à Paris, il étudie les traumatismes provoqués sur les lichens par des animaux : acariens, rongeurs des mollusques, insectes. Les Bryophytes et les Plantes vasculaires de Paris l'intéressent aussi au point de vue de leur propagation. Il publie une nomenclature des Muscinées et un Mémoire sur les Graminées des environs de Dunkerque lui vaut un prix de l'Académie des Sciences.

L'étude des tourbières de la côte belge l'amène à préciser les limites marines lors de l'installation des Romains dans la plaine flamande.

L'activité de Maurice Bouly de Lesdain ne se ralentit jamais : à 88 ans il décrivait encore un lichen cueilli par lui-même : c'était un unique spécimen, il s'agissait du *Caloplaca mortariicola*.

Nous déplorons bien vivement la perte d'un savant évoquant une vie de naturaliste parfait.

La Biologie végétale et l'Arboriculture fruitière doivent beaucoup au Professeur **Thomas Wallace**. Ses fines observations des troubles nutritifs des arbres fruitiers, modification de la pigmentation de l'appareil foliacé, apparition de lésions au bord des limbes, le conduisirent à conclure à une croissance anormale et à en rechercher les causes dans la nature des sols où se faisait cette croissance. A l'instar de notre confrère Gabriel Bertrand, il étudia le rôle des oligoéléments, manganèse, fer, cobalt, zinc, parallèlement à celui de l'azote, de l'acide phosphorique, de la potasse. La fumure des sols, la perméabilité des sous-sols furent aussi pour lui un sujet d'études ainsi que le développement radiculaire. D'après le type du sol, Wallace fut conduit à choisir certains types de porte-greffes pouvant s'y adapter plus particulièrement. Toutes ces observations furent diffusées dans le *Journal of Pomology and Horticultural Science* et, dans un guide publié en 1945 par l'*Agricultural research Council*, 200 figures en couleurs illustrent les végétaux souffrant de déficiences diverses.

Le Professeur Thomas Wallace fut à la fois Professeur de l'Université de Bristol et Directeur de la Station de Recherches agricoles et horticoles de Long Asthon où il forma de nombreux élèves. Il mourut en février 1965 à Bristol à l'âge de 76 ans.

En 1946 notre Compagnie l'avait élu Correspondant en reconnaissance de l'aide apportée aux horticulteurs du monde entier.

C'est dans la Section d'Économie rurale qu'en 1959 notre Compagnie accueillit le botaniste **Georges Kuhnholtz-Lordat**; lui-même en donne les raisons : « J'ai toujours considéré l'évolution de la végétation comme l'un des tests les plus valables des activités économiques d'un pays ». Un rapide examen de sa carrière confirme sa pensée.

Ingénieur de l'Institut National Agronomique de Montpellier, il soutint, en Sorbonne, une thèse de Géographie botanique sur les dunes du Golfe du Lion. Titulaire de la chaire de Botanique à l'École Nationale d'Agriculture de Montpellier, il y prodigua pendant 30 ans un enseignement qui fit la réputation de cette école. A 64 ans, il demandait sa retraite anticipée, mais notre confrère Roger Heim, conscient de la valeur de son ami, lui confia au Muséum la nouvelle chaire d'Écologie et de Protection de la Nature. Sa santé le força au bout de quatre ans à retourner à Montpellier où il publia de nouveaux ouvrages sur l'histoire de l'Agriculture, la genèse des appellations d'origine des vins. Ses œuvres antérieures et fondamentales restent son traité sur l'érosion par le feu : *La Terre incendiée* dont la seconde édition, *l'Écran vert*, publiée 20 ans après, en 1958, est une mise au point des problèmes posés par l'usage ancestral du feu dans les régions inter-tropicales.

Ses principales préoccupations furent d'analyser l'influence des perturbations apportées à la nature par le feu, l'eau, le vent. Un atlas de cartographie parcellaire résume son œuvre agronomique et, en 1952, il publie un précis de Phytogénétique.

Le 5 mars 1965 il mourait à 77 ans et Roger Heim louait « la diversité, la personnalité et la continuité de l'œuvre de l'éminent botaniste Kuhnholtz-Lordat ».

L'œuvre de **Hans Pallman**, elle aussi, d'une profonde diversité, s'étend des sciences naturelles à la biologie et à la chimie. Le Parc National de Suisse, sa patrie, lui a permis d'en décrire la zonalité climatique verticale. Il a mis en évidence les relations du type génétique avec le microclimat

et les associations végétales. Parmi ses travaux les plus connus, on peut citer ceux qui ont trait aux propriétés colloïdales des celluloses, des lignines et des pectines et à leurs produits d'oxydation liés aux processus d'humification. Il a examiné l'activité ionique dans les dispersions colloïdales, l'hydratation et le gonflement des ions. S'intéressant à la réaction d'inversion du sucre, fonction non linéaire de la température, il a substitué aux mesures thermométriques, une réaction mononucléaire.

Dans un tout autre domaine, il a réalisé une carte des sols d'Europe à l'échelle du 1/25 000 000 et sa nomenclature personnelle s'est révélée plus précise que celles utilisées jusqu'alors.

Hans Pallman n'avait que 62 ans lorsqu'il est mort le 13 octobre 1965 à Zürich où s'était déroulée la plus grande partie de sa vie : diplômé de l'École Polytechnique, sa thèse d'agrégation sur les sols de Suisse lui vaut d'être nommé professeur de Chimie agricole de cette même école dont il devait finalement devenir le recteur, puis le président du Conseil.

De nombreux voyages lui avaient permis de poursuivre aussi des recherches pédologiques en Occident comme en Orient.

Sa sympathie pour notre pays se manifestait par la chaleur de l'accueil qu'il réservait aux étudiants venus dans ses laboratoires. Notre Compagnie l'avait élu Correspondant étranger en 1950.

L'un de nos plus glorieux Correspondants pour les Sections des Membres libres et des Applications des Sciences à l'Industrie, le Professeur **Hermann Staudinger**, vient de mourir à l'âge de 85 ans. Notre confrère, Georges Champetier, a retracé les grandes étapes de sa carrière, avec toute la compétence que lui octroie ses propres connaissances des macromolécules. Staudinger est bien le père de cette branche de la Chimie dont la Biologie, les matières plastiques, les textiles et les élastomères ont reçu de primordiales impulsions.

Staudinger avait 39 ans lorsque lui apparut cette notion de macromolécule ou molécule géante dont les atomes sont unis par les mêmes liaisons que dans les molécules ordinaires. Il rayait ainsi la notion de micelles constituées par des agrégats de petites molécules retenues par des forces de cohésion telles qu'elles ne pouvaient être séparées en solution.

Les adeptes de la théorie micellaire luttèrent durant de longues années avant que ne triomphassent définitivement les conceptions de Staudinger si fructueuses dans toutes leurs applications. Sur les 500 publications de Staudinger, 100 ont trait à la cellulose et 50 au caoutchouc.

Né en Allemagne, Staudinger fréquenta les Universités de Darmstadt, de Munich, de Halle. Maître de Conférence à Strasbourg à 26 ans, il devenait, en cette même année 1912, professeur titulaire à l'École Polytechnique Fédérale de Zürich et 14 ans plus tard, il se fixait définitivement à Fribourg-en-Brisgau où l'Université créa pour lui, en 1940, un Institut de recherches de Chimie macromoléculaire. Treize ans plus tard, il avait alors 72 ans, il recevait le Prix Nobel de Chimie et notre Compagnie l'accueillait, six ans après, avec un bonheur égal à celui qu'il éprouva à prendre place parmi nous.

Il n'y a guère, en effet, d'honneur plus recherché que celui d'appartenir à l'Académie des Sciences et la sérénité avec laquelle nos deux Secrétaires perpétuels ont répondu à de récentes remarques prouve à quel point ils sont pénétrés de cette vérité, qu'admettent d'ailleurs les scientifiques du monde entier.

Quelle autre Institution française que la nôtre pourrait permettre l'interpénétration de domaines aussi variés, quelquefois même apparemment, aussi éloignés les uns des autres ? Or, bien des découvertes s'accomplissent à la frontière de deux disciplines. Toutes les branches scientifiques sont représentées en notre Compagnie et une communication sur n'importe quel sujet trouve toujours audience auprès d'un ou de plusieurs spécialistes prêts à prodiguer leurs conseils, leurs critiques et finalement à aider à la diffusion de résultats qui atteignent, à une cadence jamais égalée, tous les publics français et étrangers, par la publication de Notes embrassant un champ d'action scientifique illimité. C'est d'ailleurs pourquoi je continue à préconiser l'envoi de la totalité de nos *Comptes rendus*, sans cette scission des sujets qui ne permet plus le survol de l'activité scientifique générale.

Si le rôle de l'Académie des Sciences, comme celui de l'Institut de France tout entier, a été bien défini dès sa fondation, rien n'a pu entraver son adaptation aux exigences de l'heure, son évolution progressive. Je parle bien d'une évolution et non d'une révolution, toujours dangereuse. Mais ces transformations ne peuvent être réellement connues que des initiés, de ceux qui participent de près à la vie de l'Académie des Sciences. C'est ainsi que, d'une part, le nombre des Membres d'une certaine section a progressé en fonction des impératifs successifs et que, d'autre part, la subdivision des rubriques s'est modifiée.

Cette année, le nombre des Membres est ainsi réparti : les sciences mathématiques et physiques comprennent 5 sections de 6 Membres; les sciences chimiques et naturelles 6 sections de 6 Membres; le nombre des Académiciens libres, augmenté de 4 cette année, est porté ainsi à 14 afin d'accueillir, avec plus de souplesse encore, les représentants des sciences les plus jeunes. Les Membres non résidants sont au nombre de 12, enfin la Section des Applications de la Science à l'Industrie comporte 6 Membres. Soit au total 98 Membres sans compter les deux Secrétaires perpétuels, les 20 Membres Associés Étrangers et les 116 Correspondants.

Examinons maintenant les subdivisions des *Comptes rendus* qui permettent d'accueillir les Notes sur quelque sujet que ce soit; ces subdivisions augmentent d'ailleurs chaque semestre.

En Pastorien, je feuillette, par exemple, le dernier tome de nos *Comptes rendus* de l'année 1959 et je relève déjà dans les catégories 12 et 13 de Zoologie, Biophysique, Biochimie, Pharmacologie, Microbiologie, Immunologie, les subdivisions suivantes :

— Génétique, avec 2 Notes de François Jacob;

— Génétique bactérienne, avec 1 Note de Pierre Schaeffer;

— Génétique biochimique, avec 2 Notes de Jacques Monod, etc.; il serait fastidieux, et je m'en excuse auprès des auteurs, d'énumérer tous les travaux de pastoriens publiés aux *Comptes rendus* de cette année-là. Je voulais simplement démontrer, par ces exemples, que n'importe quelle discipline plus ou moins nouvelle s'insère maintenant dans ces cadres accusés d'être trop étroits.

L'ensemble de toutes les Notes présentées à nos séances permet à l'Académie de se faire une opinion sur la valeur de leurs auteurs, de pressentir ceux qu'il faut soutenir le plus efficacement, en tout premier lieu par l'attribution de récompenses.

La démonstration la plus éclatante de l'intérêt que portent nos compatriotes aux Prix que nous pouvons distribuer est l'extraordinaire contribution fournie, soit par des particuliers, soit par des Sociétés, à nos fonds de dotation. Je donnerai deux exemples récents : La fondation Cognacq-Jay (Samaritaine) met à notre disposition, depuis 1962, une haute récompense qui fut d'abord de 150 000 francs lourds, puis aujourd'hui de 200 000 francs. Elle a été décernée en 1964 au groupe des radioastronomes de Nancey, en 1965, aux collaborateurs de notre Confrère Étienne Wolff, au Collège de France. Celle du Crédit Lyonnais de 150 000 francs nous a permis de distinguer

l'an passé les réalisateurs de Caravelle, cette année-ci Henri de France et à son équipe pour la mise au point du procédé SECAM de la Télévision en couleur.

Par surcroît, un ingénieur chimiste de l'École de Lyon, Charles-Léopold Mayer, a fait bénéficier notre Compagnie d'une dotation de 1 million de francs lourds, en rente 3,5 %, afin que cette somme soit distribuée, à partir de 1960 et en 20 ans, sous forme de prix destinés à « intensifier les efforts vers de nouvelles recherches ou découvertes, en particulier dans le but de réaliser des synthèses de nucléoprotéines ou de révéler les mécanismes fondamentaux de la vie cellulaire ». Dès 1961, ce prix, qui représentait alors 65.000 francs lourds fut décerné au Docteur Crick, de la Royal Society, qui devait bientôt recevoir le Prix Nobel. En 1962, deux chercheurs de l'Institut Pasteur, Jacques Monod et François Jacob, en furent les bénéficiaires et, en 1964, ce fut André Lwoff qui recevait les 80.000 francs lourds que représentait alors le Prix Charles-Léopold Mayer. Le Prix Nobel vient d'être décerné cette année à ces trois derniers savants. Depuis longtemps d'ailleurs l'Académie des Sciences avait su apprécier les très importants travaux d'André Lwoff en lui attribuant 5 autres prix dont, en 1956, le Prix Petit d'Ormoy s'élevant à 700.000 anciens francs. Si j'ajoute que dès 1959 François Jacob, avec Élie Wollman, avait reçu le prix de 200.000 anciens francs de la Fondation Roy-Vaucouloux pour leurs travaux sur les processus sexuels chez les bactéries alors que Pierre Lépine se voyait décerner le Prix Marie Guido Triossi de 1.400.000 anciens francs, je suis bien placé pour conclure que l'Académie des Sciences est aux aguets pour découvrir les travaux de valeur, les récompenser comme ils le méritent. Elle remplit ainsi un rôle unique en France.

Une flèche, décochée par Paul Valéry, m'est revenue en mémoire et m'a permis de sourire en parcourant certains articles : « Il faut être *profondément* injuste. Sinon, ne vous en mêlez pas. Soyez juste ».

Et maintenant, je donne la parole au Secrétaire perpétuel de la division des Sciences chimiques et naturelles pour la lecture du Palmarès.

PRIX ET SUBVENTIONS ATTRIBUÉS EN 1965.

MATHÉMATIQUES.

Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet, R. Brard, P. Lévy.

PRIX CARRIÈRE (1.000 F). — Le prix est décerné à M. **Roger Godement**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur l'analyse mathématique et la théorie des groupes. *Rapporteur :* M. J. Leray.

MÉDAILLE ÉMILE PICARD. — La médaille est attribuée à M. **Szolem Mandelbrojt**, professeur au Collège de France, pour son œuvre d'analyse moderne. *Rapporteur :* M. P. Montel.

PRIX VICTOR THÉBAULT (1.000 F). — Le prix est décerné à MM. **Alexis Hocquenghem** et **Paul Jaffard**, professeurs au Conservatoire national des arts et métiers, pour leur enseignement qui a réussi à faire progresser d'une façon importante la promotion de futurs ingénieurs dans cet établissement. *Rapporteur :* M. G. Julia.

PRIX EN HOMMAGE AUX SAVANTS FRANÇAIS ASSASSINÉS PAR LES ALLEMANDS EN 1940-1945 : RENÉ GOSSE, ARMAND LAMBERT, JACQUES SOLOMON (1.500 F). — Le prix est décerné à Mme **Gustave Choquet**, née **Yvonne Bruhat**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux d'analyse. *Rapporteur :* M. A. Lichnerowicz.

MÉCANIQUE.

Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, H. Beghin, M. Roy, R. Garnier, J. Leray, A. Lichnerowicz.

PRIX MONTYON (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Maurice Roseau**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux de mécanique non linéaire. *Rapporteur :* M. J. Leray.

PRIX PIERSON-PERRIN (2.150 F). — Le prix est décerné à M. **Louis Michel**, professeur à l'Institut des hautes études scientifiques, pour ses travaux concernant la théorie des particules élémentaires. *Rapporteur :* M. A. Lichnerowicz.

PRIX HENRY BAZIN (1.350 F). — Le prix est décerné à M. **Ernest Eichelbrenner**, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers, pour ses recherches de mécanique des fluides. *Rapporteur :* M. J. Leray.

ASTRONOMIE.

Commissaires : MM. C. Maurain, L. de Broglie, G. Julia, G. Fayet, P. Montel, A. Danjon, A. Couder, P. Tardi, J. Coulomb, A. Lallemand.

PRIX PIERRE GUZMAN (4.350 F). — Un prix est décerné à M. **Roger Bouigue,** directeur de l'Observatoire de Toulouse, pour ses travaux de spectrographie dans le système solaire. *Rapporteur :* M. A. Lallemand.

GÉOGRAPHIE.

Commissaires : MM. C. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, J. Coulomb, A. Gougenheim.

PRIX GAY (2.000 F). — Le prix est décerné à M. **Paul Queney,** professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses recherches de météorologie. *Rapporteur :* M. A. Gougenheim.

PRIX TCHIHATCHEF (1.800 F). — Le prix est décerné à M. **Paul Tchernia,** directeur à l'École des hautes études, pour ses travaux hydrologiques dans l'Océan Indien. *Rapporteur :* M. A. Gougenheim.

FONDATION JACQUES BOURCART (1.000 F). — Une bourse est décernée à M. **Jean-Marie Martin,** licencié ès sciences, pour les résultats qu'il a obtenus au cours de ses études de 3e cycle. *Rapporteur :* M. A. Gougenheim.

NAVIGATION.

Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, H. Beghin, G. Darrieus, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, A. Gougenheim, A. Lichnerowicz.

PRIX PLUMEY (4.600 F). — Le prix est décerné à M. **Raymond Siestrunck,** professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses études théoriques des machines tournantes axiales et de propulsion aérospatiale. *Rapporteur :* M. M. Roy.

PHYSIQUE.

Commissaires : MM. C. Maurain, L. de Broglie, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Wyart, J. Lecomte, J. Laval, J. Coulomb, A. Kastler.

PRIX HENRI DE PARVILLE (2.000 F). — Le prix est décerné à M. **Pierre Connes,** maître de recherches au Centre national de la Recherche scientifique, pour ses travaux de spectroscopie interférentielle. *Rapporteur :* M. A. Kastler.

PRIX ROCHAT-JULIARD (1.400 F). — Le prix est décerné à M. **François Legay,** maître de recherches au Centre national de la Recherche scientifique, pour ses travaux de spectroscopie infrarouge. *Rapporteur :* M. J. Lecomte.

CHIMIE.

Commissaires : MM. M. Delépine, J. Duclaux, R. Courrier, P. Pascal, J. Tréfouël, C. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier, L. Velluz, J. Roche.

PRIX MONTYON DES ARTS INSALUBRES (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Henri François**, ingénieur au Commissariat à l'énergie atomique, pour l'ensemble de ses travaux sur la pollution de l'atmosphère, par les retombées atomiques en particulier. *Rapporteur :* M. P. Pascal.

PRIX JECKER (6.500 F). — Le prix est décerné à M. **Jacques-Émile Dubois**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour son œuvre de physicochimie organique. *Rapporteur :* M. C. Dufraisse.

MÉDAILLE BERTHELOT. — La médaille est attribuée à M. **Jacques-Émile Dubois**, lauréat du prix Jecker. *Rapporteur :* M. C. Dufraisse.

PRIX LA CAZE (4.600 F). — Le prix est décerné à M. **Paul Hagenmüller**, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, pour l'essor qu'il a donné autour de lui à l'étude de la Chimie minérale et les très nombreuses publications qu'il a faites, suscitées et guidées. *Rapporteur :* M. P. Pascal.

FONDATION CAHOURS (800 F). — Un prix est décerné à M. **Jean Montuelle**, maître de recherches au Centre national de la Recherche scientifique, pour ses travaux sur la polygonisation des métaux et sur l'électrochimie de ceux-ci. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

MINÉRALOGIE ET GÉOLOGIE.

Commissaires : MM. F. Grandjean, R. Courrier, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, L. Moret, J. Wyart, C. Arambourg, J. Orcel, T. Monod.

FONDATION PAUL FALLOT (900 F). — Les arrérages de la fondation sont attribués à M. **Philippe Taquet**, du laboratoire de paléontologie du Muséum national d'histoire naturelle, pour l'aider dans ses recherches paléontologiques au Sahara. *Rapporteur :* M. C. Arambourg.

FONDATION CHARLES JACOB (2.000 F). — Un prix est décerné à M. **Henri Besairie**, correspondant de l'Académie des sciences, en témoignage de reconnaissance pour son œuvre géologique à Madagascar. *Rapporteur :* M. P. Pruvost.

BOTANIQUE.

Commissaires : MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé, H. Humbert, R. Dujarric de La Rivière, L. Plantefol, R. Gautheret, T. Monod, R. Buvat.

PRIX MONTAGNE (1.500 F). — Le prix est décerné à M. **Gabriel Segretain**, chef de service à l'Institut Pasteur, pour l'ensemble de ses travaux de mycologie, de parasitologie et pour ceux qu'il a suscités. *Rapporteur :* M. R. Dujarric de La Rivière.

PRIX FOULON (3.000 F). — Le prix est décerné à M[me] **Roger Heim**, née **Panca Eftimiu**, docteur ès sciences, pour l'ensemble de son œuvre, particulièrement en cytologie végétale. *Rapporteur :* M. R. Gautheret.

PRIX AUGUSTE CHEVALIER (1.500 F). — Le prix est décerné à M. **Paul Jaeger**, professeur à la Faculté de pharmacie de Strasbourg, pour ses recherches sur la flore et la végétation de l'Afrique occidentale. *Rapporteur :* M. R. Heim.

ZOOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Wintrebert, L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, C. Bressou, M. Fontaine, E. Fauré-Fremiet, É. Wolff, J. Millot, L. Gallien.

PRIX POUCHARD (1.200 F). — Le prix est décerné à **Léon Vaugien**, professeur à la Faculté des sciences de Nantes, récemment décédé, pour ses travaux sur la physiologie endocrinienne des Passereaux. *Rapporteur :* M. L. Gallien.

ÉCONOMIE RURALE.

Commissaires : MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine, R. Gautheret, A. Prévot.

PRIX PAUL MARGUERITE DE LA CHARLONIE (4.800 F). — Le prix est décerné à M. **Robert Longchamp**, directeur de recherches à l'Institut national de la Recherche agronomique de Versailles, pour ses études sur le désherbage. *Rapporteur :* M. R. Gautheret.

PRIX FOULON (3.000 F). — Le prix est décerné à M. **Louis Lamy**, chef de service à l'Institut Pasteur, pour ses travaux de parasitologie animale. *Rapporteur :* M. R. Dujarric de La Rivière.

ANTHROPOLOGIE.

Commissaires : MM. L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, P. Pruvost, J. Piveteau, E. Fauré-Fremiet, P. Lépine, J. Millot.

PRIX ANDRÉ-C. BONNET (5.000 F). — Le prix est décerné à M. **Georges Olivier**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de son œuvre anthropologique. *Rapporteur :* M. J. Piveteau.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Commissaires : MM. E. Sergent, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Lacassagne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, R. Turpin, H. Bénard, G. Cordier.

PRIX MONTYON (5.000 F). — Le prix est décerné à M. **Raymond Garcin**, professeur à la Faculté de médecine de Paris et membre de l'Académie de médecine, pour son œuvre de neurologie clinique et biologique. *Rapporteur :* M. R. Debré.

PRIX BARBIER (3.900 F). — Le prix est décerné à M. **Charles Salmon**, médecin-chef au Centre départemental de Transfusion, pour ses travaux de sérologie. *Rapporteur :* M. R. Turpin.

PRIX BRÉANT (3.600 F). — Un prix est décerné à M. **Noël Bernard**, ancien directeur de l'Institut Pasteur d'Indochine, pour ses études sur le choléra. *Rapporteur :* M. R. Dujarric de La Rivière.

PRIX DUSGATE (2.000 F). — Le prix est décerné à M. **Claude Richard**, chirurgien des hôpitaux, pour ses recherches sur les réanimations cardiaques. *Rapporteur :* M. F. de Gaudart d'Allaines.

PRIX LANNELONGUE (1.600 F). — Le prix est décerné à M[lle] **Nicole Faurel**, étudiante en médecine de 3[e] année, en mémoire des travaux de chirurgie vasculaire de son père Jean Faurel. *Rapporteur :* M. G. Cordier.

CANCER ET TUBERCULOSE.

Commissaires : MM. L. Binet, R. Courrier, A. Lacassagne, F. de Gaudart d'Allaines, R. Gautheret, R. Debré, R. Turpin, É. Wolff.

PRIX BARIOT-FAYNOT (1.000 F). — Le prix est décerné à M. **Georges-Jacques Canetti**, chef de service à l'Institut Pasteur, pour ses recherches sur la tuberculose expérimentale. *Rapporteur :* M. R. Debré.

FONDATION ROY-VAUCOULOUX (2.900 F). — Un prix est décerné à M. **Claude Romieu**, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier, pour ses travaux sur la perfusion des tumeurs cancéreuses par les substances karyolytiques. *Rapporteur :* M. F. de Gaudart d'Allaines.

PRIX EUGÈNE ET AMÉLIE DUPUIS (900 F). — Le prix est décerné à M. **Boris Kreis**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux sur la tuberculose. *Rapporteur :* M. R. Debré.

PRIX ODETTE LÉMONON (1.400 F). — Le prix est décerné à M. **Jacques Delarue**, professeur à la Faculté de médecine, médecin-chef à l'Hôpital Paul-Brousse, à Villejuif, pour ses recherches sur le cancer en clinique et en expérimentation. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PHYSIOLOGIE.

Commissaires : MM. L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, R. Fabre, M. Fontaine, R. Gautheret, J. Roche.

PRIX MONTYON (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Jean Maetz**, chef du groupe de biologie marine au Commissariat à l'énergie atomique, pour ses travaux sur la perméabilité des membranes des Vertébrés inférieurs. *Rapporteur :* M. M. Fontaine.

FONDATION DU DOCTEUR ET DE MADAME PEYRÉ (2.400 F). — Un prix est décerné à M[me] **Claude Cédard**, née **Lise Willstaetter**, docteur ès sciences naturelles, pour ses études sur le métabolisme des œstrogènes naturels. *Rapporteur :* M. M. Fontaine.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE À L'INDUSTRIE.

Commissaires : MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, H. Parodi, R. Perrin, R. Brard, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte.

PRIX HENRY GIFFARD. — Un prix exceptionnel de 10.000 F est décerné à M. **Fernand Nouvion**, ingénieur en chef du service des études de traction électrique à la Société nationale des Chemins de fer français (S. N. C. F.), pour ses travaux sur la mécanique appliquée à ce mode de traction. *Rapporteur :* M. H. Parodi.

PRIX AYMÉ POIRSON (1.500 F). — Le prix est décerné à M. **Jean Plateau,** ingénieur en chef à l'Institut de recherches sur la sidérurgie (IRSID), pour ses travaux de métallographie. *Rapporteurs :* MM. A. Léauté, G. Chaudron, J.-J. Trillat.

STATISTIQUE.

Commissaires : MM. C. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

PRIX MONTYON (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Daniel Schwartz,** professeur à l'Institut de statistique de l'Université de Paris, pour ses études de statistique appliquée particulièrement à la Biométrie. *Rapporteur :* M. M. Fréchet.

HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES.

Commissaires : MM. M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie; G. Julia, P. Montel, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier, P.-P. Grassé.

PRIX BINOUX (1.950 F). — Le prix est décerné à feu **Louis Bounoure,** professeur honoraire à la Faculté des sciences de Strasbourg, pour ses ouvrages de philosophie des sciences. *Rapporteur :* M. R. Garnier.

OUVRAGES DE SCIENCES.

Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy, L. de Broglie, R. Courrier; P. Montel, R. Heim, J. Duclaux.

PRIX HENRI DE PARVILLE (1.850 F). — Le prix est décerné à M. **Édouard Boureau,** professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour son *Traité de paléobotanique. Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX GÉNÉRAUX.

PRIX FONDÉ PAR L'ÉTAT : GRAND PRIX DES SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES (20.000 F). — Commissaires : MM. R. Courrier; M. Delépine, P. Pascal, C. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier, J. Roche; F. Grandjean, P. Pruvost, J. Piveteau, J. Wyart, C. Arambourg, J. Orcel; R. Souèges, R. Heim, H. Humbert, L. Plantefol, R. Gautheret, R. Buvat; P. Wintrebert, P.-P. Grassé, E. Fauré-Fremiet, É. Wolff, J. Millot, L. Gallien; M. Lemoigne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine, A. Prévost; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, R. Turpin, H. Bénard, G. Cordier; E. Sergent, J. Duclaux, J. Tréfouël, A. Lacassagne, R. Perrin, A. Vandel, L. Moret, P. Lépine, L. Velluz, H. Moureu, A. Fessard, A. Policard, T. Monod, P. Dangeard, B. Halpern.

Le prix est décerné à M. **René Wurmser,** professeur honoraire à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de son œuvre biophysique. *Rapporteur :* M. J. Roche.

PRIX PETIT D'ORMOY (7.300 F). — Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Garnier, J. Lecomte. Le prix est décerné à M. **Charles Ehresmann,** professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux de géométrie différentielle et de topologie. *Rapporteur :* M. R. Garnier.

PRIX HOULLEVIGUE (2.400 F). — Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Darrieus, J. Coulomb, R. Garnier. Le prix est partagé entre M. **François Roddier,** chargé de recherches au Centre national de la

Recherche scientifique, pour ses études du spectre solaire, et M. **Benjamin de Jekhowsky**, astronome honoraire à l'Observatoire de Paris, pour ses calculs et observations des astéroïdes. *Rapporteurs :* MM. J. Coulomb, A. Gougenheim.

PRIX HIRN (2.900 F). — Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim. Le prix est décerné à M. **André Viaut**, directeur honoraire de la Météorologie nationale, pour son œuvre scientifique dans le domaine de la météorologie appliquée. *Rapporteur :* M. A. Gougenheim.

PRIX HENRY WILDE (3.300 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, L. de Broglie, G. Fayet, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, P. Tardi, J. Lecomte. Le prix est décerné à M. **Robert Mayeur**, ex-ingénieur en chef à la Société Carbone-Lorraine, pour ses recherches sur les balais, la commutation, les calculs et tracés de champ dans les machines électriques. *Rapporteur :* M. G. Darrieus.

PRIX HENRI BECQUEREL (1.900 F). — Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim. Le prix est décerné à M. **Gaston Charlot**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux de chimie analytique. *Rapporteurs :* MM. R. Lucas, J.-J. Trillat.

Une **MÉDAILLE D'OR EXCEPTIONNELLE HENRI BECQUEREL** est décernée à feu **Georges Destriau**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour sa découverte du phénomène d'électroluminescence. *Rapporteur :* M. G. Darrieus.

PRIX MARQUET (1.750 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, R. Courrier, R. Heim, R. Fabre, M. Fontaine, R. Gautheret, É. Wolff, J. Orcel. Le prix est décerné à M. **Charles Houillon**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses études sur l'embryologie expérimentale des Batraciens. *Rapporteur :* M. L. Gallien.

PRIX CHARLES-LOUIS DE SAULSES DE FREYCINET (6.700 F). — Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim. Le prix est décerné à M. **Claude Fréjacques**, chef de Département au Commissariat à l'énergie atomique, réalisateur de l'usine de Pierrelatte. *Rapporteurs :* MM. J.-J. Trillat, F. Perrin.

PRIX DU GÉNÉRAL MUTEAU (1.500 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Dujarric de La Rivière, R. Brard, A. Léauté. Le prix est décerné à M. **Jean-Marie Fine**, chef du laboratoire de recherches au Centre de transfusion sanguine à Paris, pour ses études sur les groupes sanguins, le plasma et l'électrophorèse. *Rapporteur :* M. R. Dujarric de La Rivière.

PRIX LAURA MOUNIER DE SARIDAKIS (1.300 F). — Commissaires : MM. J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; J.-J. Trillat, J. Lecomte; M. Delépine, J. Roche; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines. Le prix est décerné à feu **Pierre Tanret**, médecin des hôpitaux de Paris, pour ses travaux sur le rein et le sang. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PRIX ERNEST DECHELLE (4.000 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Fontaine, R. Gautheret, P. Lépine, É. Wolff. Le prix est décerné à Mme **Arlette Nougarède**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour son œuvre dans le domaine de la biologie végétale. *Rapporteur :* M. R. Gautheret.

PRIX DU DOCTEUR ET DE MADAME HENRI LABBÉ. — Commissaires : MM. L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, R. Fabre, P. Lépine. Un prix de diététique, de 1.000 F, est décerné à M. **Jean Cottet**, ex-chef de clinique et chef de laboratoire à la Faculté de médecine de Paris, pour ses recherches sur les lithiases. *Rapporteur :* M. L. Binet.

Deux prix d'enseignement ménager, de 1.000 F, sont décernés à :

M[lle] **Nelly Pradel de Lamaze**, rédactrice en chef de l'*École ménagère française*, pour l'ensemble de son œuvre concernant l'enseignement ménager. *Rapporteur :* M. J. Tréfouël.

M[lle] **Ginette Mathiot**, inspectrice générale de l'enseignement manuel et ménager du Département de la Seine, pour ses ouvrages d'hygiène. *Rapporteur :* M. J. Tréfouël.

Un prix de chimie biologique, de 1.000 F, est décerné à M. **Jean-Marie Moretti**, maître de recherches au Centre national de la Recherche scientifique, pour l'ensemble de son œuvre scientifique. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

PRIX LOUIS BONNEAU (3.000 F). — Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, R. Heim. Le prix est décerné à M. **Michel Borghini**, ancien élève de l'École polytechnique et de l'École supérieure d'électricité, pour ses recherches sur la parité d'une particule élémentaire. *Rapporteur :* M. A. Kastler.

PRIX CHARLES DHÉRÉ (2.500 F). — Commissaires : MM. R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, F. Perrin, R. Fabre, M. Fontaine, H. Bénard. Le prix est décerné à M[me] **Yvonne Robin**, directeur-adjoint à l'École pratique des hautes études, pour son œuvre sur les dérivés guanidiques et les phosphagènes. *Rapporteur :* M. J. Roche.

PRIX ALEXANDRE JOANNIDÈS (25.000 F). — Commissaires : MM. R. Courrier, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, F. de Gaudart d'Allaines, P. Lépine, R. Turpin, G. Cordier, A. Prévot. Le prix est décerné à M. **Maurice-Marie Janot**, professeur à la Faculté de pharmacie de Paris, pour l'ensemble de ses travaux de biochimie végétale. *Rapporteur :* M. R. Fabre.

FONDATION CHARLES-LÉOPOLD MAYER (100.000 F). — Commissaires : MM. R. Courrier; G. Champetier; R. Souèges, R. Heim; P.-P. Grassé, E. Fauré-Fremiet; R. Fabre, M. Fontaine; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines; J. Duclaux, P. Lépine; N.... Un prix est décerné à Dame Honor **Bridget Fell**, membre de la « Royal Society » directeur de « Strangeways Research Laboratory », pour son œuvre expérimentale sur la biologie cellulaire et particulièrement sur le rôle des Vitamines et des Hormones dans la différenciation cellulaire. *Rapporteur :* M. É. Wolff.

PRIX PAUL BERTRAND (2.000 F). — Commissaires : MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, H. Humbert, J. Piveteau, L. Plantefol, R. Gautheret, P. Dangeard. Le prix est décerné à M. **Boris Alpern**, ingénieur au Centre de recherches des Charbonnages de France, pour ses travaux d'application de la palynologie à la stratigraphie houillère. *Rapporteur :* M. P. Pruvost.

PRIX COGNACQ-JAY (SAMARITAINE) (200.000 F). — Commissaires : MM. L. de Broglie, R. Courrier; J. Tréfouël, L. Leprince-Ringuet, P. Lépine, R. Turpin, A. Prévot, J. Roche, B. Halpern.

Le prix est décerné aux **Collaborateurs du Professeur Étienne Wolff**, au Collège de France, pour leurs recherches d'embryologie expérimentale. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX DU CRÉDIT LYONNAIS (150.000 F). — Commissaires : MM. L. de Broglie, R. Courrier, G. Darrieus, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte; M. Roy, J. Tréfouël, J.-J. Trillat, L. Néel.

Le prix est décerné à M. **Henri de France**, industriel, et à ses collaborateurs MM. **Henri Peyroles, Pierre Cassagne, Dominique Brouard** et **Gérard Melchior**, créateurs du procédé français de télévision en couleurs SECAM. *Rapporteur :* M. J.-J. Trillat.

PRIX DE L'INSTITUT DÉCERNÉS SUR LA PROPOSITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PRIX D'AUMALE (1.500 F). — Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, R. Heim. Le prix est décerné à M[lle] **Michelle Hénon**, chargée de recherches au Centre national de la Recherche scientifique, pour sa thèse intitulée : *Contribution à l'étude des effets biochimiques et physiologiques exercés par des Lipopolysaccharides bactériens (Endotoxines). Rapporteur :* M. J. Tréfouël.

PRIX DE MADAME CLAUDE BERTHAULT (2.200 F). — Mêmes Commissaires que ci-dessus. Le prix est décerné à M. **Jean Brisou**, directeur de la Station de microbiologie marine de la Rochelle, pour son Ouvrage intitulé : *La microbiologie du milieu marin. Rapporteur :* M. A. Prévot.

PRIX JAFFÉ (40.000 F). — Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy; L. de Broglie, R. Courrier. Le prix est décerné à M. **Jean Brossel**, professeur à l'École normale supérieure, pour ses travaux de spectroscopie des radiofréquences. *Rapporteur :* M. A. Kastler.

FONDS GÉNÉRAUX DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES.

FONDATION LOUTREUIL. — Conseillers : MM. J. Tréfouël; L. de Broglie, R. Courrier; P. Montel, R. Heim. Les subventions suivantes sont accordées :

5.000 F à l'**Association française de Séismologie**, pour contribuer à la réalisation de son programme d'études séismiques dans différentes régions alpines et côtières méditerranéennes et le Centre-Est de la France;

10.000 F à l'**Observatoire d'Abbadia**, pour l'amélioration de cet établissement;

5.000 F au **Comité Lavoisier**, pour contribuer aux frais de publication de la correspondance de Lavoisier dont le fascicule 3 vient de paraître;

4.000 F à la **Société météorologique de France**, pour la publication des revues *La météorologie* et le *Journal de mécanique et de physique de l'atmosphère*;

4.500 F au **Muséum national d'histoire naturelle**, pour les bibliothèques des chaires d'Anatomie comparée et d'Écologie générale;

4.000 F à l'**Institut national agronomique**, pour l'achat d'ouvrages destinés à sa bibliothèque;

1.500 F à l'**École polytechnique**, pour sa bibliothèque;

600 F à la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, pour sa bibliothèque.

Rapporteur : M. R. Courrier.

FONDS DES LABORATOIRES. — Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim. Un prix de 6.000 F est décerné à M. **Pierre Desnuelle**, professeur à la Faculté des sciences de Marseille, pour son œuvre de chimie biologique. *Rapporteur :* M. J. Roche.

Un prix de 4.000 F est décerné à MM. **André Hollande**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, et **Jean Cachon**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Caen, pour leurs recherches sur la cytologie et les chromosomes des Radiolaires et des Péridiniens. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

Deux prix de 2.000 F sont décernés à :

M. **John Carstoïu**, président de « International consultant scientist Corporation », à Brooklyn, pour ses travaux sur la magnétohydrodynamique. *Rapporteur :* M. H. Villat.

Mlle **Anne-Marie Staub**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur, pour sa thèse intitulée : *Les premiers antihistaminiques de synthèse. Rapporteur :* M. R. Courrier.

Un prix de 1.500 F est décerné à M. **Georges Matheron**, chef de service au Bureau de recherches géologiques et minières, pour son mémoire intitulé : *Sur les granulométries en place et milieux poreux aléatoires. Rapporteur :* M. P. Pruvost.

Un prix de 1.000 F est décerné à :

M. **César Curie**, professeur à l'École nationale supérieure d'électrotechnique, d'électronique et d'hydraulique, à Toulouse, pour ses travaux dans le domaine de l'électronique industrielle. *Rapporteur :* M. L. Escande.

Deux subventions de 5.000 F sont accordées :

— à M. **Marcel-René Rivière**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Rennes, pour ses travaux sur le cancer expérimental. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

— à M. **Louis Zizine**, directeur-adjoint à l'École pratique des hautes études, au Collège de France, pour la bibliothèque du laboratoire d'endocrinologie de cet établissement. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

FONDS DOISTAU-BLUTET. — Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim. Un prix de 10.000 F est décerné à M. **Constantin Vago**, directeur du laboratoire de Cytopathologie de l'Institut national de la Recherche agronomique, pour ses travaux sur les maladies des Invertébrés. *Rapporteur :* M. P. Lépine.

FONDATION JULES ET AUGUSTA LAZARE (2.000 F). — Mêmes Commissaires que ci-dessus. Un prix est décerné à M. **Gérard Lehmann**, directeur scientifique à la Compagnie générale d'Électricité, pour les progrès réalisés par ses travaux dans les télécommunications et l'électronique. *Rapporteur :* M. J. Lecomte.

PRIX DES GRANDES ÉCOLES ET UNIVERSITÉS. BOURSES D'ÉTUDES ET DE VOYAGES.

PRIX LAPLACE. — La médaille est décernée à M. **Jacques Attali**, né à Alger, le 1er novembre 1943, sorti premier de l'École polytechnique.

FONDATION L.-E. RIVOT. — Les quatre élèves dont les noms suivent, sortis en 1965, avec le no 1 ou 2 de l'École polytechnique et entrés dans les Corps des mines et des ponts et chaussées, reçoivent :

M. **Jacques Attali**, entré premier à l'École nationale supérieure des mines, 1.000 F;

M. **Jean-Marie Jacod**, entré second à l'École nationale supérieure des mines, 600 F;

M. **Denis de Baecque**, entré premier à l'École nationale des ponts et chaussées, 1.000 F;

M. **Maurice Pruvost**, entré second à l'École nationale des ponts et chaussées, 600 F.

PRIX DE L'ÉCOLE CENTRALE. — M. **Jean-Paul Lorinet**, major de la promotion 1965, reçoit une somme de 1.000 F.

FONDATION GIRBAL-BARAL (1.200 F). — L'allocation est attribuée à M. **Axel Kahn**, externe des hôpitaux, présenté par la Faculté de médecine de Paris.

FONDATION RICHARD (1.000 F). — Commissaires : MM. J. Tréfouël, M. Roy; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim. La bourse est attribuée à M[me] **Marcel Drilhon**, née **Andrée Courtois**, chef de travaux à l'École pratique des hautes études, pour procéder au Musée Océanographique de Monaco, à l'étude génétique des anguilles de la Méditerranée. *Rapporteur :* M. M. Fontaine.

FONDS DES BOURSES. — Sur ces fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à distribuer des bourses, il a été attribué, en 1965, une somme de 15.700 F.

FONDS D'ASSISTANCE. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à aider les savants ou leurs familles, il a été distribué, en 1965, une somme de 49.600 F.

LECTURE.

M. Louis de Broglie, Secrétaire perpétuel, lit une *Notice sur la vie et les travaux de Camille Gutton, Académicien libre.* Cette Notice sera imprimée dans le recueil des *Notices et Discours*, t. V.

L. B. R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 DÉCEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

M. **JEAN COULOMB** s'exprime en ces termes :

MES CHERS CONFRÈRES,

Nous nous sommes récemment félicités de la mise en orbite d'un satellite expérimental par une fusée française. Depuis lors a été lancé le premier satellite scientifique français, nommé par nous FR 1, et qui a maintenant reçu la désignation internationale 65-101 A. L'opération avait fait l'objet d'un accord, pour raison d'intérêt scientifique mutuel, entre le Centre National d'Études Spatiales et la National Aeronautics and Space Administration. Celle-ci a procédé à ses frais au lancement de FR 1 à partir de la base de Vandenberg en Californie le 6 décembre 1965 à 13 h 5 m 47 s. (heure locale). La coopération franco-américaine a été pleinement efficace et parfaitement cordiale.

FR 1 est destiné à l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques de très basse fréquence (T. B. F.) rayonnées par un émetteur au sol. Il comporte pour cela la mesure de trois composantes orthogonales du champ magnétique, de deux composantes du champ électrique (la troisième étant alors calculable), et de la densité électronique locale grâce à une sonde de Sayers. Des mesures complémentaires sont d'ailleurs indispensables : impédance des antennes électriques, repérage de l'attitude par rapport au champ magnétique terrestre d'une part, au Soleil d'autre part (le satellite étant stabilisé par rotation, l'attitude nocturne peut être interpolée entre les attitudes diurnes), etc.

Sans entrer dans les détails de l'opération, je dirai seulement que la responsabilité de l'expérience scientifique appartenait au Centre National d'Études des Télécommunications, avec le Docteur L. R. O. Storey comme expérimentateur principal.

Et maintenant voici la situation actuelle :

1. Le 17 décembre, à 12 h, heure française, le satellite avait accompli 155 révolutions autour de la Terre. Il avait été télécommandé avec succès 190 fois par les stations américaines du réseau Stadan, 40 fois par les stations françaises de télémesure Iris. La télémesure n° 1, qui fonctionne en permanence, a été enregistrée 358 fois par les stations Stadan et 161 fois par les stations Iris. La télémesure n° 2 a été reçue chaque fois qu'elle a été télécommandée. A ce jour, 65 bandes magnétiques provenant des stations françaises avaient déjà été reçues au Centre de traitement à Brétigny. Les autres sont en cours d'acheminement. D'autre part, le réseau français de poursuite Diane a observé 46 passages utiles qui ont permis la détermination de l'orbite et servent continuellement à sa mise à jour.

2. Les principaux éléments de l'orbite initiale, exactement celle du 6 décembre à 22 h 16 m, heure française, étaient les suivants :

— altitude du périgée : 738 km;
— altitude de l'apogée : 764 km;
— inclinaison du plan de l'orbite sur l'équateur : 75°, 9;
— période : 99,9 m.

L'orbite est remarquablement voisine de l'orbite circulaire désirée. Elle a l'altitude et l'inclinaison prévues, et remplit parfaitement les conditions nécessaires à l'expérience.

3. Tous les équipements de bord du satellite fonctionnent : la puissance du générateur solaire, la température des différents équipements, la minuterie, le système de régulation, l'inclinaison du satellite par rapport au soleil, sont conformes aux prévisions. La vitesse de rotation du satellite sur lui-même est correcte et n'a pas varié depuis la mise en orbite. Il n'y a aucune précession, ce qui confirme le bon fonctionnement de l'amortisseur de précession.

4. L'expérience scientifique se déroule, elle aussi, sans incident; les récepteurs T. B. F. du satellite ont reçu les signaux de trois émetteurs dont deux seulement étaient prévus :

— Balboa (indicatif NBA sur 24,0 kHz);
— Sainte-Assise (indicatif FUB sur 16,8 kHz);
— un émetteur de faible puissance dans l'Arizona fonctionnant sur la fréquence de Sainte-Assise, et dont l'utilisation inattendue pourra être très utile.

Ces signaux ont été captés par les cinq canaux de réceptions. Sur les 3 canaux magnétiques le rapport signal/bruit est souvent très bon de sorte que les signaux doivent bien se prêter au dépouillement automatique prévu par le Centre National d'Études des Télécommunications.

Sur les 2 canaux électriques un bruit inconnu risque de perturber la mesure de champs électriques faibles.

La sonde de densité électronique du Professeur Sayers semble aussi donner des mesures satisfaisantes, ce qui indique que les cathodes chaudes prévues pour maintenir l'équilibre électrique du satellite fonctionnent correctement.

Bien que le dépouillement proprement dit n'ait pas encore commencé, un phénomène surprenant a été remarqué : les signaux subissent parfois des évanouissements profonds qui pourraient être dus à des irrégularités ionosphériques. De façon générale, on peut affirmer que les données reçues sont d'une qualité et d'une abondance suffisantes pour que la mission scientifique de FR 1 soit entièrement remplie.

CORRESPONDANCE.

Mmes Veuves **Louis Bounoure**, **Georges Destriau**, **Pierre Tanret**, **Léon Vaugien**; Mmes **Claude Cédard**, **Roger Heim**, Mlle **Michelle Hénon**, Mme **Hubert Lutz**, Mlle **Ginette Mathiot**, Mme **Arlette Nougarède**, Mlle **Nelly Pradel de Lamaze**, Mmes **Daniel Reyss-Brion**, **Yvonne Robin**, Mlle **Anne-Marie Staub**, Mme **Émilienne Wolff**; MM. **Boris Alpern**, **Noël Bernard**, **Henri Besairie**, **Michel Borghini**, **Roger Bouigue**, **Édouard Boureau**, **Jean Brisou**, **Jean Brossel**, **Dominique Brouard**, **Pierre Cassagne**, **Pierre Connes**, **Gaston Charlot**, **Jean Cottet**, **César Curie**, **Jacques Delarue**, **Pierre Desnuelle**, **Jacques-Émile Dubois**, **Ernest A. Eichelbrenner**, **Charles Ehresmann**, **Henri de France**, **Henri François**, **Claude Fréjacques**, **Raymond Garcin**, **Alexis Hocquenghem**, **Charles Houillon**, **Paul Jaffard**, **Maurice-Marie Janot**, **Benjamin de Jekhowsky**, **Louis Lamy**, **Gérard Lehmann**, **Théodore Lender**, **Robert Longchamp**, **Hubert Lutz**, **Jean Maetz**, **Szolem Mandelbrojt**, **Georges Matheron**, **Robert Mayeur**, **Gérard Melchior**, **Louis Michel**, **Jean Montuelle**, **Jean-Marie Moretti**, **Fernand Nouvion**, **Georges Olivier**, **Henri Peyroles**, **Jean Plateau**, **Paul Queney**, **Claude A. Richard**, **François Roddier**, **Claude Romieu**, **Daniel Schwartz**, **Gabriel Segretain**, **Raymond Siestrunck**, **François Stéphan**, **Paul Tchernia**, **Constantin Vago**, **André Viaut**, **Étienne Wolff**, **René Wurmser** adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

MM. **Denis de Baecque**, le Général Commandant l'**École polytechnique**, le Directeur de l'**Institut national agronomique**, le Président de la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale** adressent des remerciements pour les subventions, bourses qui leur ont été accordées pour leurs recherches, leurs bibliothèques ou leurs publications.

L'Académie est informée :

— que l'INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AROMATICITY, patronné par la Chemical Society, aura lieu à Sheffield (Grande-Bretagne) du 6 au 8 juillet 1966;

— qu'un SYMPOSIUM s'est tenu à Seattle, État de Washington, les 1er et 2 novembre 1965, AU SUJET DES SOLS ET DES ROCS SOUS L'ANGLE DES PROCÉDÉS D'« ENGINEERING MECHANIC ».

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 21 juin 1965 et enregistré sous le nº 14.793, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Chimie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. PAUL PASCAL, un Ouvrage intitulé : *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Tome II, par MM. A. CHRÉTIEN, R. KOHLMULLER, A.-P. ROLLET et lui-même;

— par M. MAURICE ROY, *Mécanique*. Tome II : *Milieux continus*, par lui-même;

— par M. LÉON VELLUZ, *Le Dichroïsme circulaire optique. Mesure physique appliquée à la synthèse chimique. Appareillages Recherches* 1960-1965, par lui-même.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL dépose sur le Bureau de l'Académie les tomes VIII (2e série) et VII (3e série), des *Œuvres d'Euler*, publiées sous les auspices de la Société helvétique des Sciences naturelles.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1º *Gaspard Monge, père des Polytechniciens*, Biographie par FRANÇOIS ARAGO; *Essai sur les travaux scientifiques de Monge*, par CHARLES DUPIN. *Portraits*.

2º *A propos du centenaire de la mort du savant Léon Dufour*, par FERNAND THOUVIGNON.

3º *La Chimie nucléaire. Études des noyaux radioactifs et des réactions nucléaires*, par MARC LEFORT.

4º Les Grands problèmes des Sciences : *Théorie des questionnaires*, par CLAUDE PICARD.

5° Délégation générale à la Recherche scientifique et technique : *Répertoire des scientifiques français*. Tome II : *Mathématiques appliquées, mécanique, physique théorique.*

6° Id. *La Recherche océanographique française.*

7° Commissariat à l'énergie atomique. Rapports C. E. A. : n° R 2740 : *Applications des mesures de résistivité électrique à l'étude de la purification de l'uranium par fusion de zone flottante par bombardement électronique*, par Jacques Lucien Pascal; n° R 2742 : *Contribution à l'étude du mécanisme de l'extraction du chlorure d'uranyle par les amines aliphatiques à longues chaînes*, par Georges R. Rubinstein; n° R 2770 : *Synthèse et purification de quelques alcoylphénanthrènes et présentation de leurs spectres d'absorption infrarouge, ultraviolette, de résonance magnétique nucléaire et de masse*, par Kim Persaud; n° R 2777 : *Contribution à l'étude du système uranium-hydrogène*, par Jacques Chevallier; n° R 2784 : *La détection des ruptures de gaine dans les piles nucléaires refroidies par gaz*, par André Roguin; n° R 2794 : *Étude des effets de certains absorbeurs de neutrons en solution sur la radiolyse de l'eau*, par Jean Rozenberg.

8° Academiei Republicii Populare Romîne : *Integrarea e Spatii Local compacte*, par Nicolae Dinculeanu.

9° Universidad de Chile y Servicio Nacional de Salud : *Neurocirugia Publicaciones y Trabajos Cientificos.*

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique de Hugh Latimer Dryden, *Membre Associé Étranger de l'Académie des Sciences,* par M. **Maurice Roy**.

Il y a un peu plus de 67 ans, le 2 juillet 1898, **Hugh Latimer Dryden** naissait à Pocomoke City, petite ville de l'État de Maryland, non loin de la capitale des États-Unis où devait se dérouler presque toute son existence.

Après de brillantes études scolaires dans l'importante cité industrielle et maritime de Baltimore, il entre à 16 ans à la célèbre Université John Hopkins de cette ville. Ses exceptionnelles aptitudes s'y développent et, à 19 ans, il obtient son diplôme de Master of Arts.

C'est l'été de 1918, époque où les États-Unis développent énormément leur effort de belligérant alors qu'heureusement la première guerre mondiale va bientôt s'achever. Pour participer à l'effort national, le jeune étudiant Dryden entre dans le service public de son pays en qualité d'assistant de laboratoire à la section aérodynamique du National Bureau of Standards, et c'est le début d'une carrière scientifique de chercheur, dont la maîtrise va s'affirmer rapidement, carrière dont la continuité, la constante progression et la fécondité seront exceptionnellement remarquables.

Le Bureau en question est une puissante organisation relevant de l'Autorité fédérale. Grâce à la sagesse de cette Autorité en ce domaine et à celle des dirigeants de cette organisation, celle-ci a toujours été, malgré son développement rapide et continuel, un intense foyer de recherche, aussi bien fondamentale qu'appliquée.

Hugh Dryden s'y distingue notamment par ses travaux théoriques et expérimentaux de Dynamique des fluides, en particulier sur le mécanisme et les effets de la turbulence dans la couche limite, ce qui reste aujourd'hui, après 40 ans d'efforts en de nombreux pays, un problème-clé très difficile et incomplètement résolu de l'Aérodynamique.

La compétence du jeune savant, devenu en 1934 chef de la Division « Mécanique et Acoustique », fait bientôt autorité dans son pays comme à l'étranger, bien qu'il se tienne à l'écart de toute publicité.

Pendant la seconde guerre mondiale, et parce que son autorité a continué à s'imposer sans tapage, Hugh Dryden est appelé à jouer un rôle majeur dans la création et la mise au point de certaines armes nouvelles, et sa compétence éprouvée, aussi bien dans l'ordre scientifique que dans l'ordre technologique, va faire merveille avec une extraordinaire rapidité. A la tête d'un groupe de savants et ingénieurs de premier ordre, il fait aboutir en très peu de temps le premier engin autopropulsé et autoguidé, effectivement utilisé pendant ce conflit mondial.

Une démonstration éclatante, au sens propre du terme, en fut donnée le jour où ces engins absolument nouveaux taillèrent en pièces en moins d'une heure une armada nippone qui, revenant de Guam en roulant et tanguant dans le Pacifique couvert de nuages et de brume, se croyait enfin à l'abri de son adversaire.

En 1945, les armes se taisent et le Président des États-Unis lui décerne, récompense très exceptionnelle, la Médaille de la Liberté pour sa contribution scientifique à l'issue victorieuse de la guerre.

Nommé en 1946 Directeur associé du Bureau of Standards après 26 ans d'une carrière continue en cet organisme et déjà remplie de travaux personnels de haute valeur, intéressant en particulier la future réalisation des machines volantes supersoniques, Hugh Dryden est placé un an plus tard, en 1947, par le Chef de l'État à la tête du National Advisory Committee of Aeronautics (N. A. C. A.), pour y succéder à un savant, Jerome Hunsaker, qui venait d'exercer cette fonction depuis l'origine dudit N. A. C. A., soit

pendant 31 ans. On sait que cette organisation, longtemps unique en son genre aux États-Unis, fut créée en 1916 en raison de la guerre qui ravageait déjà l'Europe, qu'elle est restée exclusivement dépendante du Président des États-Unis, enfin qu'elle a assumé en ce pays depuis un demi-siècle le rôle majeur dans le développement de la recherche théorique et appliquée concernant les sciences et techniques aéronautiques.

Dix ans après, le minuscule bip-bip du premier *Spoutnik* éveille de l'autre côté de l'Atlantique un écho qui enfièvre soudainement l'esprit public. Sans aucun préavis et sans jactance, l'Union soviétique vient de réaliser avec succès la première expérience humaine de Mécanique céleste, et l'opinion américaine réclame des mesures pour mettre les États-Unis au premier rang de la compétition spatiale devenue réalité.

A travers cette fièvre, Hugh Dryden reste l'homme calme, réfléchi, et dénué de toute vanité qu'il n'a jamais cessé d'être. Son immense savoir et sa rigoureuse honnêteté intellectuelle lui assurent une audience exceptionnelle des milieux politiques, qu'il n'avait cependant jamais fréquentés et qui bientôt ne le nomment plus, et avec respect, que « Monsieur Espace ».

C'est ainsi que ses avis et son idéalisme pacifique prévalurent en 1958 dans la conception du « National Space Act », qui fixa la charte et les objectifs de l'effort spatial américain, comme aussi dans la formation de la « National Aeronautics and Space Administration », aujourd'hui mondialement connue sous son sigle N. A. S. A. et dont le noyau fut fort judicieusement constitué par le N. A. C. A. que Dryden dirigeait si brillamment depuis 11 ans. Ainsi, par une mutation naturelle, la N. A. S. A. issue du N. A. C. A. allait pouvoir accomplir en quelques années le tour de force qui consiste à former et développer des milliers d'hommes très compétents et très capables, s'agrégeant à d'autres compétences et capacités déjà développées, et à pouvoir et savoir dépenser utilement, c'est-à-dire avec des résultats fructueux et en continuel progrès, un volume de crédits annuels de l'ordre d'un budget national pour un pays européen.

Cet extraordinaire tour de force est dû surtout et principalement à Hugh Dryden, qui eut l'abnégation de consentir à n'être que le second personnage en titre de la nouvelle Administration nationale ainsi créée, dont il assuma toute la direction effective.

A la vérité, il voua sa vie à ce qu'il considérait pour lui comme son dernier devoir à remplir au cours de sa carrière de « grand commis » de l'État. Puisse sa Patrie sentir, et je ne doute pas qu'elle le fasse, toute l'importance et l'étendue de ses inappréciables services.

Atteint depuis plusieurs années d'un mal que les progrès de la Médecine et de la Chirurgie n'ont pas encore permis de prévenir ni de guérir à coup sûr, Hugh Dryden ne laissait rien paraître de ses souffrances et de ses inévitables inquiétudes, ni dans son Service, ni aux siens ou à ses amis. Ceux-ci se refusaient à croire que, toujours jeune d'allure, toujours calme et d'une inaltérable sérénité, toujours capable de l'enjouement qui

accompagne la lucidité jointe à la bienveillance, cet homme si utile aux autres, et d'abord à son pays, pût être condamné à disparaître à brève échéance. Hélas, après diverses périodes de rémission où son infatigable activité devait cependant se freiner et se limiter, il s'est éteint dans la nuit du 2 au 3 décembre dernier, au National Health Institute, à Bethesda, près de Washington.

Telle fut, très sommairement rappelée, sa vie exemplaire, riche de travail, d'action et de mérites. Mais, pour en bien saisir l'exceptionnelle valeur, permettez-moi encore d'évoquer plus directement ses rapports avec la Science et avec notre Académie, comme aussi quelques traits distinctifs de sa personnalité.

Hugh Dryden a largement et constamment contribué à la coopération internationale scientifique et, fidèle à ses attaches ancestrales avec notre Continent, il a toujours favorisé les échanges culturels et les actions coopératives de nos continents frères. En particulier, il se montra toujours sincèrement et effectivement ami de notre culture : c'est ainsi qu'il y a vingt ans, j'eus la bonne fortune de recevoir à Washington son appui avec celui de Theodore von Karman pour reprendre, dès 1946 et à Paris, les Congrès quadriennaux de Mécanique. Ce Congrès marqua la fondation de l'Union Internationale de Mécanique Théorique et Appliquée dont, après notre regretté Confrère Joseph Pérès, Dryden devint en 1952 et par choix unanime le Président. Et c'est son successeur à huit ans d'intervalle qui a ici le triste privilège d'exprimer, au nom de cette Union, des sentiments unanimement éprouvés de gratitude, d'admiration et de regret.

Un certain parallélisme de préoccupations, sinon d'occupations, m'a offert la chance d'être associé à certains soucis et efforts de Hugh Dryden en matière d'organisation de recherche, d'évolution de celle-ci dans le domaine aérospatial, enfin de coopération internationale scientifique : ainsi, pour fonder en 1952 le « Advisory Group for Aeronautical Research and Development » dans le cadre de l'Alliance Atlantique, ou en 1956 pour fonder sur un plan plus vaste le Conseil International des Sciences Aéronautiques, ou encore depuis 1959 dans la conjugaison mondiale au sein de Cospar des efforts scientifiques de recherche spatiale. En toutes circonstances, Hugh Dryden faisait preuve d'un libéralisme particulièrement éclairé et opposé à tout sectarisme, et d'un altruisme aussi généreux que discret.

Combien de convergences d'idées et d'actions sont-elles dues à son intervention comme à ses avis, aussi judicieux que basés sur une étude réfléchie et très soigneuse ? Nul ne pourrait le dire, mais l'amitié dont il m'honora me fait un devoir d'en porter publiquement témoignage, comme beaucoup d'entre nous pourraient le faire.

Et ce n'est pas sans émotion que l'évoqueraient ceux qui ont pu le voir à Mar Del Plata, en mai dernier, venir en Argentine malgré la fatigue

d'un long voyage pour honorer les quatre cents participants du Symposium de Cospar et les encourager de sa présence, à la vérité héroïque.

C'est en 1959 que Hugh Dryden fut élu par notre Compagnie Correspondant pour la Section de Mécanique, et en 1964 que vos suffrages l'accueillirent très brillamment, et fort justement, à succéder comme Membre Associé Étranger à Théodore von Karman, son devancier ici et son ami de longue date.

Le trait le plus remarquable de la carrière de notre regretté Confrère est qu'il préfigura dans son pays la sorte nouvelle et nécessaire, dont il restera le meilleur exemple, de fonctionnaire scientifique, à la fois maître en son domaine et modèle d'esprit organisateur, coordinateur et éducateur.

Le service le plus grand qu'il a sans doute rendu à la Science et à sa Patrie, réside dans la formation qu'il a inculquée et l'esprit qu'il a inspiré à tant de cadres réellement supérieurs de la recherche sérieusement orientée et coordonnée, et parmi lesquels vont se distinguer ses continuateurs.

Un autre très grand mérite, et relativement peu connu, de Hugh Dryden réside certainement dans sa contribution personnelle aux très remarquables progrès de la technologie américaine dans le domaine aérospatial et dans la part que, par l'action et par l'exemple, il a prise à la promotion de la technologie elle-même au rang d'une véritable science, transformation qui s'accomplit de nos jours en plusieurs pays et sur laquelle il doit être utilement médité en France.

A la vérité, la vie exemplaire et la mort si regrettée de notre Confrère Hugh Latimer Dryden sont celles d'un homme marqué de cette distinction suprême qui est d'être, dans la plénitude de toutes ses qualités, absolument irremplaçable.

Quant à son caractère et à son comportement, il ne semble pas possible d'en classer les traits principaux tant ils sont nombreux et concurrents : distinction naturelle, puissance de la pensée, étendue du savoir, sûreté et clarté du jugement, modestie, simplicité, faculté d'attention et d'assimilation, fermeté allant jusqu'à l'héroïsme personnel, immense bonté effective et discrète.

D'ici quelques heures, dans la banlieue de Washington, un nouveau soir d'hiver endeuillé va s'abattre sur la modeste villa, qui fut son foyer et qui évoque significativement les maisons de cette Hollande d'où vinrent certains de ses ancêtres. Dans cette demeure paisible, naguère illuminée par l'affection d'une compagne tendrement chérie et partageant tous ses soucis, où naguère aussi le talent d'une fille aimante faisait doucement vibrer les harmonies de la vraie musique, une douleur que le crépuscule ne peut que raviver va étreindre la Famille à laquelle le souverain de ce royaume intime a été si prématurément et cruellement ravi. C'est en pensant avec émotion à ce home familial que je me permets d'exprimer à son Épouse et à ses Enfants l'hommage douloureusement attristé de notre respect et de notre sympathie.

Notice nécrologique sur ARTHUR HOLMÈS,
Associé étranger de l'Académie des Sciences,
par M. **JEAN WYART** (*).

Le monde des Sciences de la Terre a appris, avec tristesse, la mort, dans sa 75e année, le 20 septembre dernier, à son domicile, à Londres, d'un de ses plus brillants représentants, le Professeur **ARTHUR HOLMÈS**, Associé étranger de notre Académie.

Il était né le 14 janvier 1890, à Hebburn-on-Tyne, près de Newcastle. Il fit ses études à l'Imperial College of Science and Technology d'où il sortit diplômé en 1910. Après des séjours comme géologue au service de Sociétés industrielles, au Mozambique, puis en Birmanie, il revint, en 1924, en tant que professeur à l'Université de Durham, à la tête du Département de Géologie, nouvellement créé. Il y resta 19 ans jusqu'à sa nomination, en 1943, comme « regius professor » de géologie et minéralogie à l'Université d'Edimbourg où il demeura jusqu'à sa retraite, en 1956.

Ses publications, dès 1912, le révélèrent comme un excellent géologue de terrain et un pétrographe averti, s'intéressant aux grands problèmes de la formation des roches. Il fut l'un de ceux qui, dans ces dernières années, ont le plus contribué à donner aux sciences géologiques le caractère des sciences exactes; et il n'existe pas de branches des sciences de la Terre, à l'exception, peut-être, de la paléontologie, où il n'ait apporté une contribution importante et originale. Il a publié de nombreuses Notes sur la géologie de différentes régions du globe, du Nord de l'Angleterre, de l'Inde, de l'Afrique. Ses travaux sur la géologie et la pétrographie des districts de Kiwu et de l'Uganda, en Afrique, sont particulièrement réputés, par la précision des études chimiques et minéralogiques des roches de ces régions qui le conduisirent à l'explication de leur genèse. C'est ainsi que dans ses recherches sur les roches volcaniques de l'Uganda, il mit en évidence, pour la première fois, un nouveau minéral, la kalsilite, qui est le correspondant potassique de la néphéline, terme sodique, si fréquente dans les roches éruptives pauvres en silice. Ce sont ces descriptions précises des roches qui lui permirent d'approfondir les questions fondamentales liées à leur origine, à la formation et à la cristallisation des magmas, au métamorphisme, au métasomatisme, à la formation des granites. Ses deux livres, *The nomenclature of Petrology* et *Petrographic methods and calculation* ayant fait l'objet de deux éditions, en 1920 et en 1928, se trouvent dans tous les laboratoires de pétrographie. Mais ce sont, sans doute, ses recherches sur la datation des roches à partir des désintégrations radioactives observées dans les minéraux uranifères qui ont, le plus, contribué à la notoriété mondiale d'Arthur Holmès. Rutherford avait suggéré que la radioactivité pouvait fournir une méthode de détermination de l'âge des minéraux.

Encore étudiant à l'Imperial College, Holmès avait travaillé dans le laboratoire de Strutt qui datait les minéraux uranifères à partir de leur teneur en hélium provenant de la désintégration de l'uranium. Cet élément existe sous la forme de deux isotopes ^{238}U et ^{235}U qui, au terme de leur évolution, donnent, avec l'hélium, respectivement les plombs ^{206}Pb et ^{207}Pb. Il existe, d'autre part, un plomb ^{204}Pb non radiogénique. Holmès en tenant compte de l'analyse isotopique des plombs ^{204}Pb, ^{206}Pb et ^{207}Pb fut l'un des premiers à fixer l'âge des roches et à traduire en millions d'années les périodes géologiques. Tous les étudiants en géologie connaissent son échelle des temps géologiques. Le rapport $^{238}U/^{235}U$ dans les roches est évalué actuellement à 1/139, mais comme ^{235}U se désintègre plus vite que ^{238}U, ce rapport va en diminuant avec le temps. C'est en tenant compte de cette variation et des données d'un très grand nombre d'analyses isotopiques, qu'il fixa l'âge de la Terre à 3 350 millions d'années. Son livre, *The Age of the Earth*, condense ses résultats.

Arthur Holmès s'est préoccupé aussi des grands phénomènes géophysiques qui modifient le relief du globe terrestre; il a souligné l'importance de la radioactivité, de la dérive des continents, fait intervenir les courants de convection dans le manteau terrestre pour trouver l'explication de l'orogénie et de la formation des montagnes. Son livre, qui traite de ces problèmes, *Principles of Physical Geology*, est devenu classique. La première édition, parue en 1944, a été largement remaniée et amplifiée dans une seconde édition qui vient de paraître cette année. Ainsi, jusqu'à ses derniers jours, Arthur Holmès a bien œuvré pour les Sciences de la Terre.

Ses mérites étaient internationalement reconnus. Il était membre d'honneur de nombreuses sociétés savantes; il était, bien sûr, membre de la *Royal Society* et aussi des Académies des Sciences des États-Unis, de Suède, de Belgique; il était Associé étranger de notre Compagnie depuis 1955. Il avait la réputation d'un homme de grande bonté, accueillant, dévoué à ses nombreux élèves. C'était un grand savant dont nous déplorons la perte.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

Notice nécrologique sur René Locquin,

par M. **Charles Dufraisse** (*).

C'est avec peine que nous avons appris, au cours de ces dernières vacances, la perte d'un Correspondant, le Professeur **René Locquin**, décédé le 13 août 1965.

Émile-René Locquin est né à Nevers le 22 octobre 1876. Il fit ses études en vue de la licence à Lyon, à Lille et à Nancy. Son doctorat fut préparé à Paris dans le laboratoire du Professeur Bouveault de 1900

à 1904. Il continua, par la suite, à collaborer avec son Maître jusqu'à la mort de cet éminent expérimentateur, trop tôt perdu pour la Science.

Cette formation lui valut une dextérité et un sens de la Chimie organique dont on retrouve la marque dans tous ses travaux ultérieurs.

Après un stage en Allemagne auprès du Professeur von Baeyer à Munich, il fut nommé en 1909 Maître de Conférences à Lyon. Ce Centre universitaire dont la grande réputation était rehaussée par la présence de Victor Grignard, alors dans toute sa gloire, devait avoir une grande influence sur le jeune chercheur et le fixer définitivement dans cette stimulante ambiance.

Pour lui, comme pour tant d'autres, la guerre de 1914-1918 fut une terrible épreuve : fait prisonnier en novembre 1914, il dut subir une pénible captivité de quatre années.

A sa libération, il se remit courageusement au travail, bien décidé à rattraper le temps perdu par le fait de cette interminable parenthèse. Fort heureusement, il trouva auprès de Grignard aide morale et soutien matériel, qui lui permirent de reprendre bientôt son ancien rang parmi les ardents praticiens du laboratoire.

Après lui avoir attribué le prix Jecker en 1925, notre Compagnie le jugea digne d'être admis auprès d'elle comme Correspondant, ce qui eut lieu le 7 février 1944.

Ses travaux originaux ont porté principalement sur la chimie de synthèse.

En dehors de sa collaboration avec Bouveault, puis, passagèrement avec von Baeyer, il travailla aussi quelque temps avec Barbier à Lyon.

Les principaux sujets étudiés concernent les préparations des dicétones-α et des acides α-cétoniques par action de l'acide nitreux, la formation des acyloïnes par le sodium agissant sur les esters et, accessoirement, la production de dérivés de la série du cyclopropane. La série terpénique fut également l'objet de plusieurs publications.

Avec ses élèves il donna une élégante méthode pour la synthèse des alcools acétyléniques, avec longues études sur les composés qui peuvent en résulter.

Il fit également des recherches approfondies sur certains groupes de cétones insaturées et sur les acides α-aminés, classe de composés dont on sait l'extrême importance en Biologie.

Une grande part de son activité fut absorbée par des Ouvrages de documentation et, au premier chef, par le grand *Traité de Chimie Organique* de Victor Grignard.

Cette monumentale entreprise, l'illustre savant n'en vit pas la fin. Il dut même l'abandonner presque au départ, sans autre consolation avant de mourir, que de lui avoir donné l'impulsion initiale.

A sa mort deux tomes seulement avaient paru, le premier et le troisième, sur les 23 qui devaient être à faire. Le deuxième et le quatrième étaient

à peu près terminés et deux autres assez avancés. Il restait donc 17 tomes à constituer entièrement.

Deux Professeurs réputés, les regrettés Georges Dupont et René Locquin, celui qui vient de nous quitter, eurent le courage et le mérite de prendre la relève et de mener à bien cette considérable édition, fierté de la bibliographie française.

Forts du succès de ce Traité et désireux d'en assurer une mise à jour continue, sans recourir aux complications et frais énormes d'une seconde édition, les deux auteurs, s'étant adjoint les Professeurs Kirrmann et Ourisson, ont mis sur pied une collection de monographies consacrées à des questions d'actualité.

En dehors de ces codirections, Locquin apporta une contribution personnelle au « Grignard » en écrivant un important chapitre de 432 pages, consacré à une minutieuse étude historique des principales fonctions. D'un grand intérêt et restant à l'abri du vieillissement fatal de la documentation courante, ces pages mériteraient une réédition séparée qui les mettrait utilement à la disposition d'une clientèle constamment renouvelée.

René Locquin laissera ainsi le souvenir de l'un de ces habiles ouvriers dont les efforts conjugués ont construit notre belle Science organicienne.

L'Académie adresse à sa famille ses condoléances attristées.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** signale que la séance qui aurait pu être tenue le 27 décembre n'aura pas lieu conformément à une décision de l'Académie de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le premier jour de l'An.

La prochaine séance aura lieu le lundi 3 janvier 1966.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Pierre Tardi** et **Jean Lecomte** sont désignés pour représenter l'Académie à la **XIe Assemblée générale du Conseil international des Unions scientifiques**, qui se tiendra à Bombay du 6 au 11 janvier 1966.

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Dimension des espaces localement compacts.*
Note (*) de M. **Jean-Louis Verdier**, présentée par M. Jean Leray.

Cette Note est de nature préparatoire. Nous emploierons les notations suivantes : A désignera un anneau commutatif à élément unité, Y un espace topologique, X un espace topologique localement compact, X_A (resp. Y_A) la catégorie des faisceaux de A-modules sur X (resp. Y). Soient K un fermé de Y et F un objet de Y_A. On désignera par $H^q_K(Y, F)$ [resp. $\mathcal{H}^q_K(F)$] le $q^{\text{ième}}$ groupe (resp. faisceau) de cohomologie à supports dans K [1].

Théorème 1. — *Soit* F *un objet de* X_A, *les conditions suivantes sont équivalentes :*

$(i)_{F,q}$ $H^p_\Phi(X, F) = 0$ *pour tout entier* $p > q$ *et toute famille paracompactifiante* Φ.

$(ii)_{F,q}$ *Tout point* $x \in X$ *possède un voisinage* V_x *tel que pour tout ouvert* $U \subset V_x$, $H^{q+1}_c(U, F) = 0$ (*cohomologie à support compact*).

Définition 1. — *Sous les conditions équivalentes du théorème précédant on dira que la* dimension topologique *de* F *est inférieure ou égale à* q : $\operatorname{dimtop}(F) \leq q$. *Lorsqu'il n'existe pas d'entier* q *tel que* $\operatorname{dimtop}(F) \leq q$, *on dit que la dimension topologique de* F *est infini. On pose par convention* $\operatorname{dimtop}(0) = -\infty$.

La dimension topologique ne dépend que du faisceau de groupes abéliens sous-jacent.

Définition 2. — *La* A-*dimension topologique de* X : A-dimtop (X) *est la borne supérieure des dimensions topologiques des objets* F *de* X_A.

Soit B une A-algèbre commutative à élément unité. On a

$$\text{B-dimtop}(X) \leq \text{A-dimtop}(X).$$

Théorème 2. — *Si* A *est noethérien et si tout point* $x \in X$ *possède un voisinage* V_x *tel que pour tout ouvert* $U \subset V_x$ *on ait*

$$H^{q+1}_c(U, A) = 0,$$

les conditions suivantes sont équivalentes :

(i) A-dimtop (X) $\leq q$.

(ii) *Pour tout idéal* J *de l'anneau* A (*et non pas du faisceau d'anneau* A), *pout tout* $x \in X$ *et pour tout ouvert* $U \subset V_x$, *on a*

$$H^{q+1}_c(U, J) = 0,$$

(3) *Pour tout espace localement compact* X *et tout objet* F *de* X_A, *on a*

$$\text{dimtop}(F) \leqq \text{dimstop}(F)$$

et par suite :

$$\text{A-dimtop}(X) \leqq \text{A-dimstop}(X).$$

lorsque X *possède la propriété suivante :*

(RCP) *Tout ouvert relativement compact de* X *est paracompact. (On remarquera que cette propriété est locale sur* X *et qu'elle est vérifiée lorsque* X *est localement métrisable), on a*

$$\text{dimstop}(F) \leqq \text{dimtop}(F) + 1$$

et par suite :

$$\text{A-dimstop}(X) \leqq \text{A-dimtop}(X) + 1.$$

Définition 4. — *Soit* F *un objet de* Y_A. *On appelle dimension injective de* F *et l'on note*

$$\text{A-diminj}(F)$$

la borne inférieure des longueurs des résolutions injectives de F. *La dimension injective des objets injectifs est nulle; on pose par convention* A-diminj (o) = — ∞. *Soit y un point de* Y. *On appelle dimension injective de* F *au point y et l'on note* $\text{A-diminj}_y(F)$ *l'entier ou le symbole* ± ∞ *défini par*

$$\text{A-diminj}_y(F) = \sup_{K \subset Y} (\text{A-diminj}(\mathcal{H}^0_K(I^{\cdot}(F))_y))$$

[$\mathcal{H}^{\cdot}_K(I^{\cdot}(F))_y$ *est le complexe fibre en y du complexe de faisceaux* $\mathcal{H}^0_K(I^{\cdot}(F))$ *où* $I^{\cdot}(F)$ *est une résolution injective du faisceau* F ([5]).]

La A-*dimension injective de* Y : A-diminj (Y), *est la borne supérieure des dimensions injectives des objets de* Y_A. *La* A-*dimension injective de* Y *au point y* : $\text{A-diminj}_y(Y)$, *est la borne supérieure des dimensions injectives au point y des objets de* Y_A.

Théorème 4. — *Lorsque l'anneau* A *est noethérien, on a pour tout objet* F *de* Y_A, *l'égalité*

$$\text{A-diminj}(F) = \sup_{y \in Y} \text{A-diminj}_y(F).$$

et par suite :

$$\text{A-diminj}(Y) = \sup_{y \in Y} \text{A-diminj}_y(Y).$$

Corollaire. — *Soit* X *un espace localement compact possédant la propriété* (RCP) *du théorème* 3. *Soit* A *un anneau noethérien régulier de dimension p. Supposons que tout point* $x \in X$ *admette un voisinage* V_x *tel que pour tout ouvert* $U \subset V_x$ *on ait*

$$H^{q+1}_c(U, A) = 0.$$

Alors

$$\text{A-diminj}(X) \leqq q + p + 1.$$

La A-dimension topologique de $\mathbf{R}^n$ est égale à n. La A-dimension topologique stricte de $\mathbf{R}^n$ est égale à $n+1$. Lorsque A est régulier de dimension p, la A-dimension injective de $\mathbf{R}^n$ est égale à $n+p+1$.

Le théorème 1 est bien connu et la démonstration en est essentiellement contenue dans [1]. Le théorème 2 se démontre comme suit : On démontre d'abord l'implication (i) $\Rightarrow$ (iii) à l'aide de la formule de Kunneth pour la cohomologie à supports compacts. On démontre ensuite (iii) $\Rightarrow$ (iv) par des raisonnements classiques sur les faisceaux c-mous puis (iv) $\Rightarrow$ (ii) en tensorisant par J une résolution de longueur q du faisceau A par des faisceaux c-mous et plats. Pour démontrer l'implication (ii) $\Rightarrow$ (i), on utilise les énoncés de [3] (prop. 3.6.1) et [2] (p. 18).

Pour démontrer le théorème 3, on utilise la caractérisation suivante des faisceaux flasques :

Lemme 2. — *Soit* F *un objet de* Y_A. *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) F *est un faisceau flasque.*

(ii) *Pour tout fermé* K *de* Y, *on a* $H^1_K(Y, F) = 0$.

(iii) *Pour tout fermé* K *de* Y *on a* $\mathcal{H}^1_K(F) = 0$.

Pour démontrer le théorème 4, on utilise la caractérisation suivante des faisceaux injectifs :

Lemme 3. — *Soit* A *un anneau noethérien et soit* F *un objet de* Y_A.

Les propriétés suivantes sont équivalentes :

(i) F *est un objet injectif de* Y_A.

(ii) F *est flasque. Pour tout point* $y \in Y$ *et pour tout fermé* $K \subset Y$, *le* A-*module* $\mathcal{H}^0_K(F)_y$ *est injectif.*

Ce lemme se démontre en utilisant les techniques de [3].

(*) Séance du 22 novembre 1965.

[1] R. Godement, *Théorie des faisceaux*, Hermann, Paris.

[2] A. Borel, *Seminar on transformation groups* (*Annals of Mathematics Studies*, nº 46).

[3] A. Grothendieck, *Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.

[4] Séminaire de Géométrie algrébrique de l'Institut des Hautes Études scientifiques, 1962, exposé I, par A. Grothendieck.

[5] La dimension injective d'un complexe de A-modules : $M^0 \to M^1 \to \ldots = M^{\cdot}$ est la borne inférieure des entiers q tels que $\mathrm{Ext}^{q+1}(N, M^{\cdot}) = 0$ pour tout A-module N.

(35, *rue Geiler, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Étude d'un modèle statistique de fonction aléatoire quasi sinusoïdale à amplitude constante.* Note (*) de M. **Étienne Boileau**, présentée par M. Alfred Kastler.

On étudie un modèle statistique de fonction aléatoire quasi sinusoïdale à amplitude constante pouvant représenter l'onde émise par un laser ou le signal délivré par un oscillateur radioélectrique. Après avoir défini le signal analytique on calcule l'ensemble des moments.

1. *Introduction.* — L'étude théorique des fluctuations apparaissant dans un oscillateur radioélectrique stabilisé en amplitude nécessite l'introduction de modèles de fonctions aléatoires à spectre très peu étendu (quasi sinusoïdales) et d'amplitude constante. De tels modèles ont déjà été étudiés par de nombreux auteurs [([1]) à ([4])]. Il semble de même que la lumière émise par un laser puisse être représentée par une fonction analogue [([5]), ([6])]. D'une manière générale les études ont surtout porté sur les moments du second ordre, c'est-à-dire sur la largeur de raies de telles fonctions. Cependant les nouveaux développements de l'Optique statistique nécessitent la connaissance de moments d'ordre supérieur et nous étudions ici un modèle pour lequel nous calculons les moments d'ordre quelconque.

2. *Définition du modèle; moments du second ordre.* — Ce modèle a été présenté par Kubo ([4]) dans le but de donner une théorie statistique de la largeur de raie dans les phénomènes de relaxation. C'est pourquoi son étude s'est limitée aux moments du second ordre.

Considérons la f. a. (fonction aléatoire) $Z(t)$ définie par

$$Z(t) = \exp i[\omega_0 t + \varphi + \Phi(t)], \tag{1}$$

où φ est une v. a. équipartie entre o et 2π et $\Phi(t)$ une f. a. définie par $\Phi(t) = \int_0^t U(t')\,dt'$, $U(t)$ étant une f. a. indépendante de φ stationnaire, réelle, centrée, gaussienne, donc complètement définie par sa fonction de corrélation $\Gamma_U(\tau) = E[U(t)\,U(t-\tau)]$ ou par son spectre. La fonction $Z(t)$ est évidemment d'amplitude constante et si les fluctuations de $\Phi(t)$ sont suffisamment lentes elle est quasi, monochromatique : dans ce cas, $Z(t)$ est le signal analytique de $X(t) = \cos[\omega_0 t + \varphi + \Phi(t)]$.

Kubo a calculé la fonction de corrélation de $Z(t)$ qui vaut

$$\Gamma_Z(\tau) = E[Z(t)\,Z^*(t-\tau)] = e^{i\omega_0\tau} F(\tau), \tag{2}$$

où

$$F(\tau) = e^{-L(\tau)} = \exp - \int_0^\tau (\tau - \tau')\,\Gamma_U(\tau')\,d\tau'. \tag{3}$$

Le spectre s'obtient par transformation de Fourier et selon la forme de $\Gamma_U(\tau)$ on peut interpréter différentes sortes de raies spectrales.

3. *Moments d'ordre impair.* — Considérons $(2n+1)$ instants t_i. Comme il est indiqué dans (7) il y a plusieurs façons de définir les moments d'ordre $2n+1$ et nous utiliserons ici les notations de (8). On peut alors montrer qu'on a toujours

$$E[Z_{\varepsilon_1}(t)\,Z_{\varepsilon_2}(t_2)\,\ldots\,Z_{\varepsilon_{2n+1}}(t_{2n+1})]=0.$$

Ceci provient des hypothèses faites sur la phase à l'origine φ. Ainsi comme dans le cas des f. a. gaussiennes tous les moments d'ordre impair sont nuls.

4. *Moments d'ordre pair.* — Toujours en raison des hypothèses sur φ, on a

$$E[Z_{\varepsilon_1}(t_1)\,Z_{\varepsilon_2}(t_2)\,\ldots\,Z_{\varepsilon_{2n}}(t_{2n})]=0 \qquad \text{si} \quad \Sigma_i\varepsilon_i\neq 0.$$

Donc le seul moment pair à considérer est

$$E[Z(t_1)\,Z(t_2)\,\ldots\,Z(t_n)\,Z^*(t_{n+1})\,\ldots\,Z^*(t_{2n})]$$

qui peut s'écrire

$$e^{i\omega_0(t_1+\ldots+t_n-t_{n+1}-\ldots-t_{2n})}E\{\exp i[\Phi(t_1)+\ldots+\Phi(t_n)-\Phi(t_{n+1})-\ldots-\Phi(t_{2n})]\}.$$

Le moment que nous devons calculer est donc

$$E\left[\exp - i\sum_1^n{}_p\, I_p\right], \qquad \text{où} \quad I_p=\int_{t_p}^{t_{p+n}} U(t')\,dt'.$$

Envisageons d'abord le cas (1) : $t_1<t_{n+1}<t_2<t_{n+2}\ldots<t_n<t_{2n}$. Les intervalles d'intégration définissant les I_p sont alors disjoints. Considérant les intégrales I_p comme limites de sommes de la forme $\sum_i U(t_i')\,\Delta t_i'$ et utilisant le caractère gaussien de $U(t)$, on voit que

$$(4) \qquad E\left[\exp - i\sum_1^n I_p\right]=\exp - \frac{1}{2}\iint \Gamma_U(t'-t'')\,dt'\,dt'',$$

où l'intégrale double s'étend sur les n^2 rectangles définis par

$$t_p<t'<t_{n+p} \qquad \text{et} \qquad t_q<t''<t_{n+q} \qquad \left(1\leq\begin{Bmatrix}p\\q\end{Bmatrix}\leq n\right).$$

En faisant le changement de variables : $\tau'=t'$, $\tau''=t'-t''$ et en utilisant la parité de $\Gamma_U(\tau)$, on trouve

$$(5) \quad E\left[\exp - i\sum_1^n I_p\right]=\exp -\left[\sum_1^n J_p+\sum_{p=1}^{p=n}\ \sum_{q=p+1}^{q=n} K_{pq}\right], \quad \text{où} \quad J_p=\iint_{A_p}\Gamma_U(\tau'')\,d\tau'\,d\tau'',$$

$$K_{pq}=\iint_{B_{pq}}\Gamma_U(\tau'')\,d\tau'\,d\tau'',$$

A_p étant le triangle limité par les droites $(\tau''=0,\ \tau''=\tau'-t_p,\ \tau'=t_{n+p})$ et B_{pq} étant le parallélogramme limité par les droites $(\tau'=t_q,\ \tau'=t_{n+q},$

$\tau'' = \tau' - t_p$, $\tau'' = \tau' - t_{n+p}$). On trouve alors que $J_p = L(t_{n+p} - t_p)$ et que

$$K_{pq} = L(t_{n+q} - t_p) - L(t_q - t_p) - [L(t_{n+q} - t_{n+p}) - L(t_q - t_{n+p})]$$

et en utilisant la fonction $F(\tau)$ définie par (3), on obtient

$$(6) \qquad E[Z(t_1)\,Z(t_2)\ldots Z(t_n)\,Z^*(t_{n+1})\ldots Z^*(t_{2n})] = e^{i\omega_0(t_1+t_2+\ldots+t_n-t_{n+1}-\ldots-t_{2n})}\frac{\prod_{p=1}^{n}\prod_{q=1}^{n} F(t_{n+p}-t_q)}{\prod_{p=1}^{n}\prod_{q=p=1}^{n} F(t_p-t_q)\,F(t_{n+p}-t_{n+q})}.$$

Pour montrer que cette formule reste valable dans tout autre cas, il suffit de prouver que rien n'est changé à la forme du résultat lorsqu'on passe du cas précédent (I) au cas (II) :

$$t_1 < t_{n+1} < t_2 < t_{n+2} < \ldots < t_k < t_{k+1} < t_{n+k} < t_{n+k+1} < \ldots < t_n < t_{2n}.$$

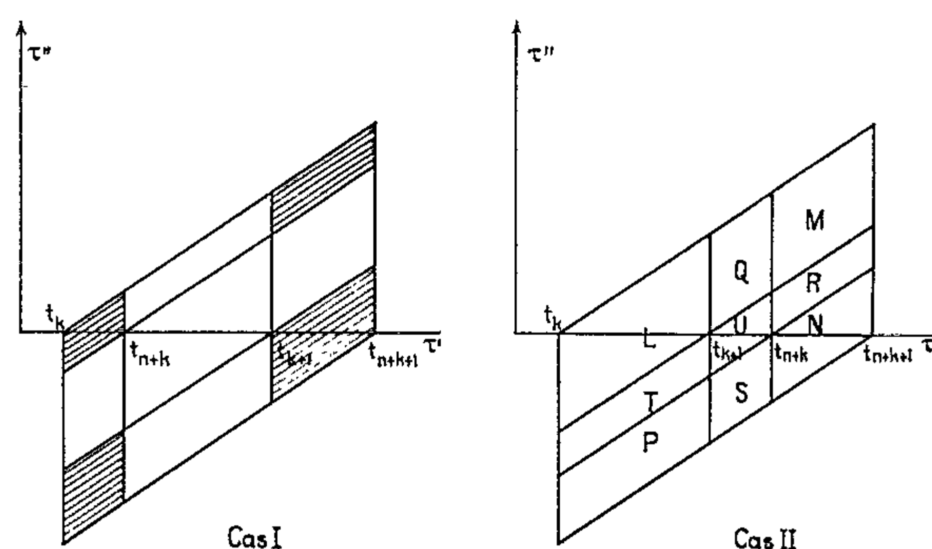
On remplacera alors dans le calcul précédent $I_k + I_{k+1}$ par

$$\int_{t_k}^{t_{k+1}} U(t')\,dt' + 2\int_{t_{k+1}}^{t_{n+k}} U(t')\,dt' + \int_{t_{n+k}}^{t_{n+k+1}} U(t')\,dt'.$$

Ceci conduit à remplacer dans (5) :

(a) $\frac{1}{2}2[J_k + J_{k+1} + K_{k,k+1}]$ par (b) $\frac{1}{2}\{L + M + N + P + 2[Q + R + S + T] + 4U\}$,

où les lettres représentent les intégrales de $\Gamma_U(\tau'')$ sur les parallélogrammes indiqués ci-contre par la même lettre.



Il est facile de voir que les contributions (a) et (b) respectivement avec les hypothèses (I) et (II) s'expriment de la même façon en fonction de $L(\tau)$ [ou, en multipliant par 2, qu'on obtient dans les deux cas l'intégrale de $\Gamma_U(\tau'')$ sur les quatre parallélogrammes hachurés sur la figure du cas (I)].

On vérifie enfin que $[K_{pk} + K_{pk+1}]$ pour tout $p < k$ s'exprime en fonction de $L(\tau)$ de la même façon dans les deux cas (I) et (II).

5. *Conclusion.* — Ainsi les seuls moments non nuls de $Z(t)$ sont définis par l'expression (6) qui peut encore s'écrire en utilisant (2) :

$$(7)\quad \begin{aligned} & E[Z(t_1)\ldots Z(t_n)\,Z^*(t_{n+1})\ldots Z^*(t_{2n})] \\ & = \Gamma_Z(t_{n+1}-t_1)\,\Gamma_Z(t_{n+2}-t_2)\ldots\Gamma_Z(t_{2n}-t_n) \prod_{\substack{p:1\,\text{à}\,n \\ q:p+1\,\text{à}\,n}} \left| \frac{\Gamma_Z(t_{n+q}-t_p)\,\Gamma_Z(t_{n+p}-t_q)}{\Gamma_Z(t_q-t_p)\,\Gamma_Z(t_{n+q}-t_{n+p})} \right|. \end{aligned}$$

On voit que les moments d'ordre quelconque sont définis par la fonction de corrélation $\Gamma_Z(\tau)$, comme dans le cas gaussien, mais par une expression très différente ; il est en effet bien évident que la f. a. $Z(t)$ n'est pas gaussienne, son amplitude instantanée étant constante.

L'expression (7) peut en particulier être utilisée dans l'interprétation des expériences de corrélation d'intensité en Optique statistique puisque

$$E[I(t)\,I(t-\tau)] = E[Z(t)\,Z(t-\tau)\,Z^*(t)\,Z^*(t-\tau)].$$

On trouve alors que cette quantité est égale à 1, ce qui prouve qu'il n'y a pas d'effet Hanbury Brown et Twiss pour une lumière à intensité constante [8].

(*) Séance du 22 novembre 1965.

[1] A. Blanc-Lapierre et P. Lapostolle, *J. Phys. Rad.*, juin 1946, p. 153.
[2] A. Blaquière, *Ann. Radioélectricité*, 8, 1953.
[3] B. Picinbono et J. de Suso Barba, *Annales Télécommunications*, 17, octobre 1962.
[4] R. Kubo, *Stochastic Theory of Line-Shape and Relaxation*, dans *Fluctuations in magnetic systems*, édité par Ter Haar, 1962 (Oliver et Boyd).
[5] P. Grivet et A. Blaquière, *Masers and classical oscillator*, in *Optical Masers* (Polytechnic Institute of Brooklyn), p. 69.
[6] J. A. Armstrong et A. W. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, 14, 1965, p. 3.
[7] M. Beran et P. Corson, *J. Math. Phys.*, 6, n° 2, 1965, p. 271.
[8] A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des Fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953, p. 365.

(*Faculté des Sciences, Institut d'Électronique,* Bâtiment 220, *Orsay, Essonne.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le transfert d'information dans les canaux dont l'entropie de la source et celle du récepteur sont données.* Note (*) de M. **Fazlollah Reza**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Dans la théorie de l'information, on cherche à rendre maximale la quantité d'information mutuelle pour un canal donné en choisissant la source la plus adaptée parmi toutes celles d'une classe donnée. C'est le problème de la détermination de la capacité d'un canal. Dans la présente Note, nous allons poser une question nouvelle qui semble être un problème dual pour le problème précédent.

Étant donnée une source et un récepteur compatible, c'est-à-dire deux variables aléatoires avec lois de probabilités marginales données, on cherche le canal qui rendrait maximale l'information mutuelle, parmi les canaux qui appartiennent à une classe spécifiée.

Dans cette Note, on trouvera une borne supérieure pour l'information mutuelle d'une classe intéressante de variables aléatoires qui ont été déjà étudiées dans les travaux classiques sur les problèmes de corrélations, par M. Fréchet [1], en particulier.

Soient X et Y deux variables aléatoires correspondant à une source et un récepteur d'information, $F_1(x)$ et $F_2(y)$ les fonctions de répartitions respectives, $f_1(x)$ et $f_2(y)$ les densités correspondantes.

L'existence des fonctions de répartition $F(x, y)$ [de densité $f(x, y)$] pour l'espace produit (X, Y) a déjà été montrée par M. Fréchet. Donc il existe des canaux qui peuvent réaliser une connection entre la source et le récepteur spécifiés ci-dessus.

Dans cette Note, parmi toutes les classes arbitraires et admissibles des canaux, nous choisissons la suivante [2] :

$$F(x, y) = F_1(x) F_2(y) [1 + \alpha(1 - F_1(x))(1 - F_2(y))]; \tag{1}$$

$$f(x, y) = f_1(x) f_2(y) [1 + \alpha(2F_1(x) - 1) 2F_2(y) - 1)], \tag{2}$$

où toutes les densités sont supposées être continues et $-1 < \alpha < 1$.

Notons que naturellement c'est une classe bien simple répondant à nos données, bien que très étroite.

Les différentes entropies peuvent être calculées [3]

$$H(X) = E[-\log f_1(X)], \tag{3}$$

l'entropie de la source;

$$H(Y) = E[-\log f_2(Y)], \tag{4}$$

l'entropie du récepteur;

$$H(Y \mid X) = E[-\log f(Y \mid X = x)], \tag{5}$$

l'entropie du canal,
où $f(y \mid X = x)$ est la densité conditionnelle, E désignant l'espérance

mathématique, et tous les logarithmes étant népériens. Nous avons

(6) $$f(y \mid x) = f_2(y)\,[1 + \alpha\,(2F_1(X) - 1)\,(2F_2(y) - 1)],$$

donc

(7) $$\log f(y \mid x) = \log f_2(y) + \log[1 + \alpha\,(2F_1 - 1)\,(2F_2 - 1)].$$

La convexité de la fonction logarithmique suggère

(8) $$\log[1 + \alpha\,(2F_1 - 1)\,(2F_2 - 1)] \leqq \alpha\,(2F_1 - 1)\,(2F_2 - 1).$$

Alors

(9) $$E\{\log[1 + \alpha\,(2F_1 - 1)\,(2F_2 - 1)\} \leqq E\{[\alpha\,(2F_1 - 1)\,(2F_2 - 1)]\};$$

(10) $$E[\log f(y \mid x)] \leqq E[\log f_2(y)] + E[\alpha\,(2F_1 - 1)\,(2F_2 - 1)]$$

ou

(11) $$H(Y) - H(Y \mid X) \leqq E[\alpha\,(2F_1 - 1)\,(2F_2 - 1)].$$

En désignant l'information mutuelle à travers le canal, c'est-à-dire $H(Y) - H(Y \mid X)$ par $I(X;\,Y)$, on aura

(12) $$I(X;\,Y) = H(Y) - H(Y \mid X) \leqq E[\alpha\,(2F_1 - 1)\,(2F_2 - 1)].$$

L'information mutuelle à travers tous les canaux qui satisfont (2) ne peut dépasser une valeur prédéterminée qui dépendrait seulement des caractéristiques de la *source* et du *récepteur*.

Dans le cas considéré on peut même calculer une borne supérieure pour $I(X;\,Y)$ comme il suit :

(13) $$E[(2F_1(x) - 1)\,(2F_2(y) - 1)] = \iint f_1 f_2\,(2F_1 - 1)\,(2F_2 - 1)\,dx\,dy + \alpha \iint f_1 f_2\,(2F_1 - 1)^2\,(2F_2 - 1)^2\,dx\,dy = \frac{\alpha}{9}$$

ou, finalement,

(14) $$0 \leqq I(X;\,Y) \leqq \frac{\alpha^2}{9}.$$

L'information mutuelle calculée avec la base naturelle pour tous les canaux de la classe considérée ne dépasse pas $\alpha^2/9$. Pour $\alpha = 0$, le transfert de l'information est nul, la source et le récepteur fonctionnent indépendemment l'un de l'autre.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) M. Fréchet, *Ann. Univ. de Lyon*, 3e série fasc. 14 A, 1951, p. 53-77.
(2) M. Morgenstern, *Mitt. Math. Stat.*, 8, no 3, 1956, p. 234-235 (Würzburg).
(3) F. Reza, *An Introduction to Information Theory*, McGraw Hill, New York, 1961.

(*Université de Paris*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les tables de contingence tronquées.* Note (*) de M. **Henri Caussinus**, transmise par M. Léopold Escande.

Quelques auteurs ont déjà traité de problèmes d'estimation et de test pour des tables de contingence incomplètes, mais toujours pour des cas de troncature assez simples et en vue d'applications particulières. Nous essayons ici de donner les bases d'une étude très générale de ces questions.

1. Étude de la troncature la plus générale. — Soit C l'ensemble des couples ordonnées (i, j) où $i = 1, 2, \ldots, r$ et $j = 1, 2, \ldots, s$. R étant une partie de C, on pose

$$R_{i.} = \{j : (i, j) \in R\}, \qquad R_{.j} = \{i : (i, j) \in R\};$$
$$\bigcup_i R_{i.} = R^*, \qquad \bigcup_j R_{.j} = \overline{R};$$
$$\tilde{R} = \{(i, j) : i \in \overline{R} \text{ et } j \in R^*\}.$$

Si la partie R est telle que $\overline{R}$ contient l éléments, R^* contient c éléments, on dira que R est (l, c).

A tout (i, j) appartenant à C on associe un nombre réel p_{ij}. L'hypothèse H_R est définie par

$$\forall (i, j) \in R, \qquad \exists p_i (i \in \overline{R}) \text{ et } q_j (j \in R^*) \text{ tels que } p_{ij} = p_i q_j$$

(Si de tels nombres existent, il en existe évidemment une infinité αp_i, q_j/α; toutefois, si toutes les solutions sont de cette forme on dira que le système des p_i, q_j est unique.)

R est connexe si

$$\forall R_1 \subset R, \qquad \overline{R_1} \cap \overline{(R - R_1)} \neq \emptyset \quad \text{ou} \quad R_1^* \cap (R - R_1)^* \neq \emptyset.$$

Plusieurs propositions simples peuvent être démontrées :

Proposition I. — *Lorsque* H_R *est vraie, le système des* p_i, q_j *est défini de façon unique si et seulement si* R *est connexe.*

Proposition II. — *Le plus petit nombre d'éléments possible d'une partie connexe* (l, c) *est* $l + c - 1$.

Proposition III. — *Si* R *est une partie connexe* (l, c) *à* $l + c - 1$ *éléments,* H_R *est vraie quels que soient les* p_{ij} *associés aux éléments de* R.

(Notons qu'il est possible que H_R ne soit pas triviale, si R n'est pas connexe, même avec un nombre d'éléments inférieur à $l + c - 1$.)

PROPOSITION IV. — *De toute partie connexe* (l, c) *à* t *éléments* $(t > l + c - 1)$, *il est possible d'extraire une partie connexe* (l, c) *à* $l + c - 1$ *éléments.*

On en déduit le résultat important pour la suite :

PROPOSITION V. — *Si* R *est connexe* (l, c) *à* t *éléments* $(t > l + c - 1)$, H_R *n'est pas triviale, mais fixe les valeurs de* $\nu = t - l - c + 1$ *des* p_{ij} *en fonction de* $l + c - 1$ *d'entre eux.*

PROPOSITION VI. — *Si* $R' \subset R$, $H_R \Rightarrow H_{R'}$ (*et non* $H_{R'} \Rightarrow$ *non* H_R).

PROPOSITION VII. — *Si* R_1 *et* R_2 *sont telles que* $\overline{R}_1 \cap \overline{R}_2 = \emptyset$ *et* $R_1^* \cap R_2^* = \emptyset$, $(H_{R_1}$ *et* $H_{R_2}) \Rightarrow H_{(R_1 \cup R_2)}$.

PROPOSITION VIII. — *Si* $S = R \cup \{(i, j)\}$ *avec* $i \in \overline{R}$ *et* $j \notin \overline{R}^*$ *ou* $i \notin \overline{R}$ *et* $j \in R^*$, $H_R \Rightarrow H_S$.

Ces derniers théorèmes permettent de simplifier l'étude de H_R :

1° En se bornant à des *parties connexes*. En effet, si R n'est pas connexe on pourra la décomposer en k parties connexes $R_1, R_2, \ldots, R_k$ telles que $\overline{R}_i \cap \overline{R}_j = \emptyset$ et $R_i^* \cap R_j^* = \emptyset$ pour $i \neq j$. Il sera alors nécessaire (proposition VI) et suffisant (proposition VII) que H_{R_i} soit vraie pour tout i $(i = 1, 2, \ldots, k)$ pour que H_R soit vraie.

2° En réduisant le nombre d'éléments de R le plus possible par application de la proposition VIII.

Remarque. — Les relations avec la théorie des graphes sont évidentes; elles peuvent permettre de clarifier certaines propriétés. A titre d'exemple, notons l'interprétation possible, très naturelle, de ν (*cf.* proposition V) comme nombre cyclomatique d'un graphe.

2. ÉTUDE STATISTIQUE DE L'HYPOTHÈSE H_R. — On considère une population parente dont les éléments présentent chacun un caractère A sous une forme α_i $(i = 1, 2, \ldots, r)$ et un caractère B sous une forme β_j $(j = 1, 2, \ldots, s)$. L'association des caractères α_i et β_j est notée $\alpha_i\beta_j$. La probabilité qu'un individu tiré au hasard de cette population ait le caractère $\alpha_i\beta_j$ est

$$p_{ij} = \Pr[\alpha_i\beta_j] \qquad \left(\sum_{(i,j)\in C} p_{ij} = 1,\ p_{ij} \geq 0\right).$$

Sachant que (i, j) appartient à R, cette probabilité est

$$P_{ij} = \Pr[\alpha_i\beta_j/(i, j) \in R] = p_{ij}\left(\sum_{(i,j)\in R} p_{ij}\right)^{-1}.$$

L'hypothèse H_R est définie au paragraphe 1. Remarquons qu'on a une définition équivalente en remplaçant les p_{ij} par les P_{ij}, et que H_R est aussi équivalente à

$$H'_R : \quad \exists p_i (i \in \overline{R}) \quad \text{tels que} \quad \forall (i, j) \in R, \qquad \Pr[\alpha_i/\beta_j,\ (i, j) \in R] = p_i\left(\sum_{h\in R_{\cdot j}} p_h\right)^{-1}$$

ou

$$H''_{R} : \quad \exists q_j (j \in R^*) \quad \text{tels que} \quad \forall (i, j) \in R, \qquad \Pr[\beta_j/\alpha_i, (i, j) \in R] = q_j \left(\sum_{h \in R_{i.}} q_h \right)^{-1}$$

L'hypothèse H_c ou une hypothèse $H_{\bar{R}}$ sont des hypothèses d'indépendance classiques.

Les résultats du paragraphe 1 permettent de se restreindre à l'étude de parties R connexes; dans ce cas, si H_R est vraie, le système des p_i, q_j est unique à une proportionnalité près (proposition I) et les p_i et q_j sont rigoureusement déterminés si l'on fixe par exemple $\sum_{i \in \bar{R}} p_i$, si bien que sous l'hypothèse H_R les p_i et q_j peuvent être considérés comme les paramètres de la distribution conditionnelle des $\alpha_i \beta_j$ pour $(i, j) \in R$.

On pourra se proposer alors d'étudier, à partir d'un échantillon de taille N extrait au hasard de la population parente, les deux problèmes :

a. Estimer les paramètres p_i et q_j sous l'hypothèse H_R.

b. Réaliser un test de l'hypothèse H_R.

Remarque. — Pour ces problèmes, il est équivalent d'avoir l'échantillon complet envisagé plus haut ou seulement un échantillon de taille n extrait de la population réduite aux éléments $\alpha_i \beta_j$ où $(i, j) \in R$. On sera conduit aussi à des résultats analogues si N (ou n) est seul fixé ou si certaines marges sont fixées : étude de plusieurs distributions multinomiales supposées homogènes mais dont certaines peuvent être tronquées.

Champ d'application. — L'étude de tables de contingence tronquées peut être utile dans les cas suivants :

a. Certaines données sont manquantes par accident. On peut vouloir alors tester H_R faute de pouvoir tester H_c.

b. Il n'est possible de sélectionner de la population parente que des individus ayant les caractères $\alpha_i \beta_j$ où $(i, j) \in R$.

c. En présence d'une table de contingence ordinaire, l'étude de l'hypothèse H_R peut présenter un intérêt particulier dans le cas où H_c est fausse. On peut ainsi envisager d'analyser la « forme » de la corrélation.

Notes bibliographiques. — Si aucune étude systématique ne semble avoir été faite, divers auteurs ont étudié des problèmes particuliers de ce type. Un des premiers en date doit être Waite ([11]); Harris envisage deux problèmes [([6]), ([7])] dont le premier est équivalent à celui de Waite.

Le problème que se posent ces deux auteurs est différent de ceux indiqués plus haut puisqu'ils désirent essentiellement calculer un « coefficient de contingence ». Ils sont cependant amenés au problème d'estimation consistant à rechercher des fréquences théoriques sous l'hypothèse H_R dans une table « triangulaire » simple [$(i, j) \in R$ si $i \leq j$]; la solution de Harris est critiquée par Pearson ([10]) qui avait suggéré sur des bases intuitives la

solution de Waite, laquelle s'accorde avec les résultats de ([1]). Le second problème de Harris porte sur une troncature particulière où R n'est pas connexe; le traitement par séparation des deux parties connexes est préconisé par Pearson ([10]). Tous ces problèmes sont du type (*b*).

Les études plus récentes rentrent toutes dans le cadre fixé plus haut :

Watson ([12]) envisage le cas (*a*) pour une troncature particulière et donne quelques indications sur le problème général.

Batschelet ([1]), puis Geppert ([4]) ont étudié les « tables triangulaires ». Batschelet donne une application ([2]) à un problème concernant des distributions multinomiales tronquées. Kastenbaum ([9]) étudie un autre problème du même type (notons que dans cette étude, l'utilisation de la proposition VIII permet de ramener immédiatement le test de H_R au test classique d'indépendance dans une table 2×2).

Enfin, en ([3]), nous suggérons la possibilité d'utilisation de troncatures pour analyser une corrélation [problème (*c*)] dans un cas élémentaire.

Goodman et Kruskal indiquent cette possibilité dans un cas pratique intéressant [([5]), p. 125 : Cross classifications in which the diagonal is not of interest.], mais le problème de test d'ajustement posé n'est pas résolu.

Conclusion. — Nous avons ici essayé de *poser*, de façon générale, les problèmes d'estimation et de test dans les tables de contingence tronquées. La *résolution* en sera étudiée dans une Note ultérieure.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) E. Batschelet, *Biom. Z.*, 2, 1960, p. 236-243.
([2]) E. Batschelet, *Biom. Z.*, 2, 1960, p. 244-256.
([3]) H. Caussinus, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1688.
([4]) M.-P. Geppert, *Biom. Z.*, 3, 1961, p. 54-67.
([5]) L. A. Goodman et W. H. Kruskal, *J. Amer. Statist. Ass.*, 54, 1959, p. 123-163.
([6]) A. J. Harris et A. E. Treloar, *J. Amer. Statist. Ass.*, 22, 1927, p. 460-472.
([7]) A. J. Harris et Chi Tu, *J. Amer. Statist. Ass.*, 24, 1929, p. 367-375.
([8]) A. J. Harris, A. E. Treloar et M. Wilder, *J. Amer. Statist. Ass.*, 25, 1930, p. 323-327.
([9]) M. A. Kastenbaum, *Biometrics*, 14, 1958, p. 223-228.
([10]) K. Pearson, *J. Amer. Statist. Ass.*, 25, 1930, p. 320-323.
([11]) H. Waite, *Biometrika*, 10, 1915, p. 421-478.
([12]) G. S. Watson, *Biometrics*, 12, 1956, p. 47-50.

(*Laboratoire de Statistique, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Sur le spectre de certaines fonctions aléatoires associées à des processus de renouvellement.* Note (*) de M. **Georges Bonnet**, transmise par M. Louis Néel.

Les fonctions de couverture associées à un processus ponctuel stationnaire peuvent être considérées comme les transformées dans un filtre linéaire d'un processus-distribution générateur. L'étude de leur spectre se ramène ainsi à celle du spectre des processus-distributions. On donne l'expression de la distribution spectrale énergétique de ces derniers dans le cas où ils sont associés à des processus ponctuels de renouvellement.

1. Généralités. — Un processus ponctuel est représenté par la répartition sur l'axe des temps de la suite (S) des instants aléatoires ..., t_j, t_{j+1}, ... auxquels se produit un certain événement. On parle de *processus stationnaire de renouvellement*, lorsque les intervalles $\theta_j = (t_{j+1} - t_j)$ sont des variables aléatoires positives, équidistribuées et indépendantes. Le processus est alors entièrement défini du point de vue statistique par la connaissance de la fonction de répartition (f. de r.) des intervalles, $F(\theta) = \Pr\{\theta_j < \theta\}$, dont nous supposons ici qu'elle possède un premier moment.

Il est toujours possible d'associer à $F(\theta)$ la *fonction caractéristique* (f. car.) :

$$\varphi(u) = \int_0^{+\infty} e^{iu\theta}\, dF(\theta) \qquad (u \in \mathbf{R}).$$

Il existe par suite la *transformée de Laplace-Stieltjes* de $F(\theta)$:

$$\int_0^{+\infty} e^{-p\theta}\, dF(\theta) \equiv \varphi(ip) \qquad (\text{Ré}\, p \geq 0).$$

Partant de là, on peut déterminer :

— *la probabilité* a priori :

$$\rho\, dt = \Pr\{\text{un } t_j \in [t,\, t+dt[\,\} = \frac{dt}{m}, \qquad \text{avec} \quad m = E\{\theta\} = \int_0^{+\infty} \theta\, dF(\theta),$$

où E est le symbole de l'espérance mathématique;

— *la probabilité conditionnelle :*

$$dG(t) = \Pr\{\text{un } t_{j+k} \in [t_j + t,\, t_j + t + dt[\,|\, t_j \text{ connu}\}, \quad \forall k \geq 1.$$

Nous écrirons $dG(t) = \mathcal{G}(t)\, dt$, $\mathcal{G}(t)$ pouvant prendre la forme d'une distribution de Schwartz, lorsque $G(t)$ présente des discontinuités. Cette loi est connue par l'intermédiaire de sa *transformée de Laplace* qui s'écrit, d'après W. Feller ([1]) et R. Fortet ([2]) :

$$g(p) = \mathcal{C}_L \mathcal{G}(t) = \int_0^{+\infty} e^{-pt} \mathcal{G}(t)\, dt = \frac{\varphi(ip)}{1 - \varphi(ip)}. \tag{1}$$

2. Fonctions aléatoires de couverture associées a un processus de renouvellement. — On peut associer à la suite (S) un processus

fonctionnel $X(t)$ particulièrement simple lorsque l'effet de chaque t_j se traduit à l'instant t par une fonction $H(t-t_j)$:

$$X(t)=\sum_j H(t-t_j). \tag{2}$$

La *fonction de pondération* $H(t)$ est soumise à certaines conditions de décroissance à l'infini de façon à assurer l'existence de $X(t)$; nous supposerons qu'il en est ainsi et que la *transformée de Fourier* de $H(t)$ existe également, à savoir :

$$h(\nu)=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\pi i\nu t} H(t)\,dt.$$

Généralisant un modèle proposé par H. Wold ([3]), nous donnerons à $X(t)$ le nom de fonction aléatoire de couverture. Le fait est que $X(t)$ est aléatoire de par sa dépendance de l'ensemble $(\ldots, t_j, t_{j+1}, \ldots)$; les hypothèses énoncées sur la répartition de cet ensemble nous garantissent alors la stationnarité de $X(t)$. Nous nous proposons de déterminer les propriétés de second ordre de ces fonctions de couverture, en particulier leur *distribution spectrale énergétique*. Pour ce faire, nous allons modifier l'écriture de (2) en utilisant la fonction aléatoire (f.a.) $N(t)$ telle que :

$$dN(t)\begin{cases} =1 & \text{si un } t_j\in[t, t+dt[,\\ =0 & \text{sinon,}\end{cases}$$

ce qui donne

$$X(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} H(t-\lambda)\,dN(\lambda),$$

d'où nous tirons immédiatement

$$E\{X\}=\rho\int_{-\infty}^{+\infty} H(t)\,dt=\rho\, h(0).$$

3. Processus-distribution générateur. — On remarque que $X(t)$ peut aussi s'écrire

$$X(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} H(t-\lambda)\, X_0(\lambda)\,d\lambda$$

si l'on pose

$$X_0(t)=\frac{dN(t)}{dt}, \qquad \text{soit} \quad X_0(t)=\sum_j \delta(t-t_j).$$

Le processus-distribution $X_0(t)$ (au sens de Gelfand) résulte de l'association d'une mesure-unité de Dirac à chaque événement du processus de renouvellement. Toute f. a. de couverture $X(t)$ peut donc être considérée comme la transformée de $X_0(t)$ dans un *filtre linéaire* de réponse percussionnelle $H(t)$. L'étude de la statistique de second ordre de $X(t)$ se ramène ainsi tout simplement à celle de $X_0(t)$: en particulier, si nous connaissons la distribution spectrale énergétique (d. s. é.) $\gamma_0(\nu)$ de $X_0(t)$, celle de $X(t)$ s'exprime par $\gamma(\nu)=|h(\nu)|^2\gamma_0(\nu)$.

Commençons par déterminer la fonction de corrélation (f. de c.) de $X_0(t)$; nous avons immédiatement :

$$\Gamma_0(\tau) = E\{X_0(t)\, X_0^*(t-\tau)\} = \frac{E\{dN(t)\, dN(t-\tau)\}}{dt\, d\tau} \quad \text{(au sens d'une limite)}.$$

Or

$$dN(t)\, dN(t-\tau) = 1 \quad \text{si : un } t_j \in [t, t+dt[\text{ et un } t_m \in [t-\tau-d\tau, t-\tau[, \qquad = 0 \quad \text{sinon.}$$

D'où

$$E\{dN(t)\, dN(t-\tau)\} = \rho\, dt \quad \text{si } \tau = 0; \qquad = \rho \mathcal{G}(|\tau|)\, dt\, d\tau \quad \text{si } \tau \neq 0,$$

ce qui donne

$$(3) \qquad \Gamma_0(\tau) = \rho[\delta(\tau) + \mathcal{G}(|\tau|)].$$

4. Distributions spectrales énergétiques. — La d.s.é. de $X_0(t)$ est la transformée de Fourier de sa f. de c. :

$$\gamma_0(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\pi i\nu\tau}\Gamma_0(\tau)\, d\tau = \rho[1 + 2\,\mathrm{R\acute{e}} \int_0^{+\infty} e^{-2\pi i\nu\tau} \mathcal{G}(\tau)\, d\tau.$$

Nous connaissons par (1) la transformée de Laplace de $\mathcal{G}(\tau)$ et le passage à la transformée de Fourier nécessite de considérer les singularités de $g(p) = \varphi(ip)/[1-\varphi(ip)]$ situées sur l'axe imaginaire; ou encore les singularités de $-ig(-iu) = -i\varphi(u)/[1-\varphi(u)]$ sur l'axe réel. Or $\varphi(u)$, en tant que fonction caractéristique, est holomorphe sur l'axe réel; les singularités recherchées correspondent donc aux *solutions réelles de l'équation* $\varphi(u) = 1$, ou encore de

$$\int_0^{+\infty} e^{iu\theta}\, dF(\lambda) = 1 \qquad \text{sous la contrainte} \quad \int_0^{+\infty} dF(\theta) = 1.$$

Il y a *toujours* la solution $u = 0$. D'autre part, si $F(\theta)$ *ne varie que par sauts*, en ..., θ_k, θ_{k+1}, ..., nous trouverons éventuellement des pôles u_m tels que $u_m\theta_k/2\pi$ soit entier, $\forall k$. Par suite, la d.s.é. recherchée se répartit en trois contributions :

a. La contribution de la *composante certaine* $\rho = E\{X_0(t)\}$.

Nous avons $\lim\limits_{u\to 0} -iu\varphi(u)/[1-\varphi(u)] = 1/E\{\theta\} = \rho$; d'où

$$(4\text{ A}) \qquad \gamma_0^{\text{A}}(\nu) = \rho^2\delta(\nu).$$

b. Pour une répartition particulière, purement discrète, des intervalles, nous trouverons éventuellement un *ensemble de raies* aux fréquences $-u_m/2\pi$. Du fait que $\varphi(u)$ prend ici la forme $\sum p_k e^{iu\theta_k}$, les résidus de $-ig(-iu)$ valent

$$\lim_{u\to u_m} -i(u-u_m)\frac{\varphi(u)}{1-\varphi(u)} = \frac{1}{E\{\theta\}} = \rho,$$

d'où la contribution :

$$(4\text{ B}) \qquad \gamma_0^{\text{B}}(\nu) = \rho^2\sum_m \delta\left(\nu + \frac{u_m}{2\pi}\right) \qquad (u_m \neq 0).$$

c. Une *contribution continue*, de densité

$$\text{(4 C)} \qquad \gamma_0^{C}(\nu) = \rho\left[1 + 2\ \text{Ré}\,\frac{\varphi(2\pi\nu)}{1-\varphi(2\pi\nu)}\right] = \rho\ \text{Ré}\,\frac{1+\varphi(2\pi\nu)}{1-\varphi(2\pi\nu)}.$$

Ces résultats montrent que la connaissance de la f. car. de la loi des intervalles d'un processus de renouvellement est suffisante pour décrire *directement* le spectre du processus-distribution associé. Partant de

$$\gamma_0(\nu) = \gamma_0^{A}(\nu) + \gamma_0^{B}(\nu) + \gamma_0^{C}(\nu),$$

nous avons vu qu'il suffit de multiplier cette quantité par $|h(\nu)|^2$ pour obtenir la d.s.é. de toute fonction de couverture définie par la fonction de pondération $H(t)$ ou sa transformée de Fourier $h(\nu)$. L'application de ces résultats à des problèmes d'effacement par temps mort ou d'effacement périodique fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

[1] W. FELLER, *Probability Theory and Applications*, Wiley, 1950.

[2] R. FORTET, Coll. O. T. A. N. « Traitement du Signal » C.E.P.H.A.G., Grenoble, 1964, p. 63-77.

[3] H. WOLD, Coll. Intern. Calcul des Probabilités, C. R. N. S., juillet 1948, p. 75-86.

(*Centre d'Étude des Phénomènes aléatoires,*
46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.)

ÉLASTICITÉ. — *Tensions non hydrostatiques dans une sphère hétérogène.* Note (*) de M. **Georges Jobert**, présentée par M. Jean Coulomb.

Nous avons donné dans une Note précédente (¹) les expressions de la tension moyenne τ et de la scission σ en fonction des composantes hydrostatique H et non hydrostatique N de l'énergie libre, dans le cas où la densité n'est fonction que de la tension moyenne, pour une déformation radiale finie. Une molécule passant de la distance au centre r à la distance R, nous poserons

$$p = \mathrm{R} r^{-1}, \qquad v = \mathrm{R}', \qquad s = v p^2, \qquad t = v p^{-1}.$$

On a alors

$$\tau = \dot{\mathrm{H}}(s), \qquad \sigma = \frac{3}{2} p^{-3} \dot{\mathrm{N}}(t)$$

en indiquant désormais par un point les dérivations de H par rapport à s et de N par rapport à t. p et v sont liés par la relation

$$v = p + r p'. \tag{1}$$

L'équation d'équilibre de la molécule, en l'absence de forces de volume, s'écrit

$$\tau' + \frac{2}{3}\sigma' + 2\sigma \mathrm{R}'\mathrm{R}^{-1} = 0.$$

Dans le cas d'une sphère homogène H et N ne dépendent pas explicitement de r et cette équation conduit à

$$\mathrm{Q} v' + \mathrm{T} t p' + 3 v t \dot{\mathrm{N}} r^{-1} = 0 \tag{2}$$

en posant

$$\mathrm{Q} = s^2 \ddot{\mathrm{H}} + t^2 \ddot{\mathrm{N}},$$
$$\mathrm{T} = 2 s^2 \ddot{\mathrm{H}} - t^2 \ddot{\mathrm{N}}.$$

La solution du système (1), (2) est évidemment : $v = p = \mathrm{Cte}$, d'où l'on déduit que la scission est nulle. Toute la sphère reste en équilibre hydrostatique, à densité et pression constantes.

Supposons au contraire la sphère hétérogène. Les composantes de l'énergie libre ont des coefficients fonctions de la position. Nous supposerons que

$$\mathrm{H}(s) = k(r)\,\mathrm{F}(s),$$
$$\mathrm{N}(t) = \mu(r)\,\mathrm{G}(t).$$

On obtient alors au lieu de (2)

$$\mathrm{Q} v' + \mathrm{T} t p' + (3\mu r^{-1} + \mu') v t \dot{\mathrm{G}} + v^2 p^2 k' \dot{\mathrm{F}} = 0, \tag{3}$$

avec

$$Q = ks^2\ddot{F} + \mu t^2\ddot{G},$$
$$T = 2ks^2\ddot{F} - \mu t^2\ddot{G}.$$

Si le milieu était initialement dépourvu de tensions, on a

$$\dot{F}(1) = \dot{G}(1) = 0.$$

Pour retrouver les définitions habituelles dans le cas des déformations infiniment petites, nous normaliserons ces fonctions en posant

$$\ddot{F}(1) = 1, \qquad \ddot{G}(1) = \frac{4}{3}.$$

L'incompressibilité dans le corps déformé est donnée par

$$K = s\,k(r)\,\ddot{F}(s).$$

La rigidité apparaît au contraire comme une fonction non seulement de la position initiale et de la compression, mais aussi de la scission.

Désignons par l'indice o les valeurs des paramètres au centre de la sphère. Pour r petit, on peut écrire

$$(4)\qquad \begin{cases} p = p_0 + qr^2 + o(r^4), \\ v = p_0 + 3qr^2 + o(r^4). \end{cases}$$

On trouve, après substitution dans (3),

$$q = -\frac{p_0 s_0 \tau_0 \alpha}{5k_0\left(s_0 K_0 + \frac{4}{3}\mu_0\right)}$$

en posant

$$2\alpha = \lim_{r \to 0}(k' r^{-1}).$$

La scission au voisinage du centre est donnée par

$$\sigma = 4\mu_0 q p_0^{-1} r^2 + o(r^4).$$

Considérons maintenant le cas d'une sphère gravitante. Désignant par un astérisque les valeurs des paramètres avant la déformation, on peut écrire

$$(5)\qquad \tau^{*\prime} + \frac{2}{3}\sigma^{*\prime} + 2\sigma^* r^{-1} = \frac{4}{3}\pi g \rho^* \bar{\rho}^* r,$$

g étant la constante de Newton, $\bar{\rho}^*$ la densité moyenne de la sphère de rayon r. Après déformation, l'équation devient

$$(6)\qquad \tau' + \frac{2}{3}\sigma' + 2\sigma R' R^{-1} = \frac{4}{3}\pi g \rho \bar{\rho} R R'.$$

La conservation de la masse permet d'écrire le second membre de (6)

$$\frac{4}{3}\pi g \rho^* \bar{\rho}^* r p^{-4}.$$

Nous admettrons que les tensions subies par une molécule dans l'état déformé sont liées aux tensions qu'elle subissait dans l'état initial par les relations

$$\tau = \tau^* + k(r)\,\dot{F}(s),$$
$$\sigma = \sigma^* + \frac{3}{2}\mu(r)\,\dot{G}(t)\,p^{-3},$$

avec les mêmes conditions pour les fonctions F et G que plus haut. Dans ces conditions, on obtient

$$(7)\qquad Qv' + Ttp' + (3\mu r^{-1} + \mu')vt\dot{G} + v^2p^2k'\dot{F} + 2\sigma^*(t-1)v^2p^2r^{-1} = \frac{4}{3}\pi g\rho^*\bar{\rho}^* r(t^2 - v^2p^2).$$

Nous admettrons qu'au voisinage du centre, la scission initiale varie comme r^2 et nous utiliserons encore les relations (4). On trouve alors

$$(8)\qquad 10q\left(s_0K_0 + \frac{4}{3}\mu_0\right) + 2p_0^4\alpha\dot{F}(s_0) = \frac{4}{3}\pi g\rho_0^{*2}(1 - p_0^4).$$

Dans le cas d'une compression, s_0 est inférieur à l'unité et $\dot{F}(s_0)$ est négatif. Si l'on admet que les matériaux placés au centre sont moins compressibles que ceux de la surface, α est négatif. L'influence de la gravitation se traduit donc par une diminution de l'accroissement algébrique de la scission. Si la loi parabolique osculatrice à $k^*(r)$ donne une valeur moitié de la valeur centrale pour $r = a$, la diminution relative pour une déformation petite est

$$\frac{16\pi g\rho_0^{*2}a^2}{9k_0}.$$

Des valeurs raisonnables pour les paramètres conduisent à des valeurs de l'ordre de $3.10^{-18}a^2$ (a en cm), soit pour $a = 1000$ km, de l'ordre de 3 %.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) G. Jobert, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3937.

(*Institut de Physique du Globe, 191, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

AUTOMATIQUE. — *Détermination pratique du domaine de stabilité d'un point d'équilibre d'une récurrence non linéaire du deuxième ordre à variables réelles.* Note (*) de M. **Christian Mira**, transmise par M. Léopold Escande.

Une étude de certains points singuliers de la frontière F du domaine de stabilité, frontière dont certaines propriétés ont été définies dans une Note précédente (1), permet, dans de nombreux cas, la détermination effective de F.

Soit la récurrence du deuxième ordre à variables réelles :

$$(1) \qquad \begin{cases} x_{n+1} = f(x_n, y_n), \\ y_{n+1} = g(x_n, y_n), \end{cases}$$

f et g n'étant pas forcément analytiques. Cette récurrence définit une transformation ponctuelle T que nous supposons non dégénérée. Nous cherchons dans le plan (x_n, y_n), la frontière F du domaine d'attraction d'un point double stable (point d'équilibre $x_n = y_n = 0$) de (1).

Il est connu [(1) à (4)] que l'ensemble E des points de F est invariant par rapport à T et à son inverse T^{-1}. Ceci permet de dire (1) que F contiendra :

a. des points doubles instables;

b. des cycles instables d'ordre fini ou infini;

c. les antécédents des points doubles et des cycles instables d'ordre fini;

d. les antécédents et les conséquents des cycles instables d'ordre infini;

e. ou peut-être des points de nature différente.

De telles propriétés sont, en général, insuffisantes pour le tracé de F. Cependant, ce tracé peut être réalisé effectivement, dans de nombreux cas, si l'on étudie d'une façon plus approfondie la nature des points singuliers que sont les points doubles et les cycles instables (un cycle d'ordre m correspondant à m points doubles de T^m).

Il est évident, tout d'abord, que certains types de points singuliers ne peuvent pas être des points de la frontière F. C'est le cas, en particulier, des nœuds de type 3, des cols de type 3 ou 5 (5), des foyers instables. Parmi les points singuliers qui peuvent se trouver sur F, on peut distinguer deux classes de points dont les propriétés sont différentes :

— Les nœuds instables N (le type 3 étant exclu) (5). Toute condition initiale (x_0, y_0) prise sur F, proche d'un tel point N donne des conséquents qui s'éloignent de N. N est un point répulsif pour les points de F.

— Les cols C (les types 3 et 5 étant exclus) (5). De tels points ont été appelés « semi-répulsifs » (1), car si toute condition initiale (x_0, y_0) prise près de C, en dehors de F, donne des conséquents qui s'éloignent de C, toute condition initiale prise sur F, proche du col, donne des conséquents

qui tendent vers C. Pour les points de la frontière les cols sont des points d'attraction.

A l'aide de l'approximation linéaire, on peut facilement obtenir pour ces points singuliers, leurs « axes principaux », c'est-à-dire pour un nœud la tangente (u) à toutes les trajectoires issues de ce point et leur direction asymptotique, pour un col les deux asymptotes aux trajectoires correspondantes. Il est alors possible de construire en un point singulier la tangente à F. Cette tangente est, pour un nœud N, la droite (u) tangente aux trajectoires qui s'éloignent de N, pour un col C, l'asymptote (v) sur laquelle les conséquents, se rapprochent de C. Cette construction n'est pas possible pour des nœuds qui correspondent à des multiplieurs égaux

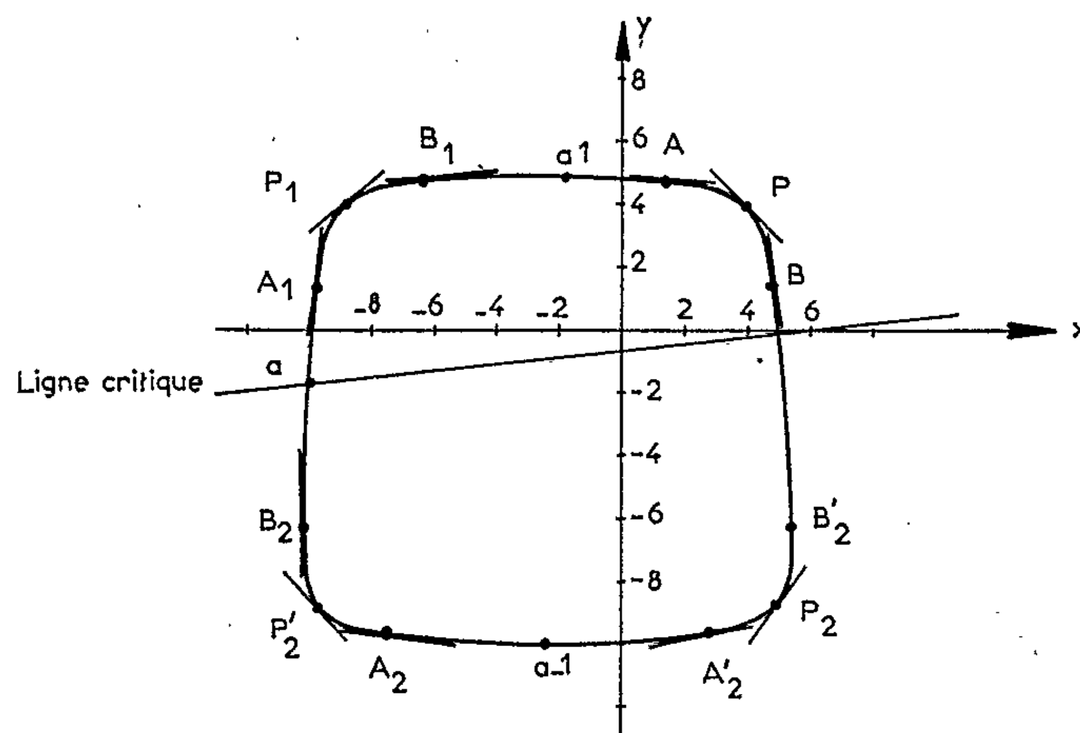


Fig. 1.

en module (nœud « étoile »). Mais dans ce cas, nous savons, qu'en un tel point, F peut présenter une discontinuité de la pente de sa tangente [*voir* dans la Note citée ([1]) le point double A de la figure donnant le domaine de stabilité de : $x_{n+1} = y_n$, $y_{n+1} = 0{,}5\,x_n + 0{,}1\,x_n^2$].

Pour obtenir la tangente en un antécédent M_{-1} d'un point singulier M, on cherchera l'antécédent d'un point, infiniment voisin de M, pris sur la tangente à F en M.

Dans un assez grand nombre de cas, la série de points et de tangentes ainsi obtenus suffit à la détermination de F (exemples 1 et 2). Il peut cependant arriver que les points singuliers obtenus n'aient pas d'antécédents réels, ou en aient un nombre insuffisant pour permettre le tracé de F. Les points qui n'ont pas d'antécédents réels sont alors à l'intérieur d'un domaine limité par une courbe appelée « ligne critique » qu'on obtient à partir de T^{-1}. Le tracé de F est encore possible, en cherchant un développement en série de l'équation de la frontière, courbe invariante (c), autour du point singulier considéré. On utilisera pour cela les méthodes proposées par Hadamard et Lattès [([6]), ([7]), ([8])]. Ce développement donne avec une bonne approximation un « morceau » de la frontière; en prenant les anté-

cédents et les conséquents des points de ce « morceau ». F peut être déterminé plus complètement.

Les propriétés *a*, *b*, *c*, *d*, énoncées au début de la Note peuvent être complétées par :

e. F contient le « morceau » de courbe invariante (*c*) passant par le point singulier, ce « morceau » est déterminé par un développement en série en utilisant les méthodes d'Hadamard et Lattès;

f. F contient les antécédents et les conséquents des points de (*c*).

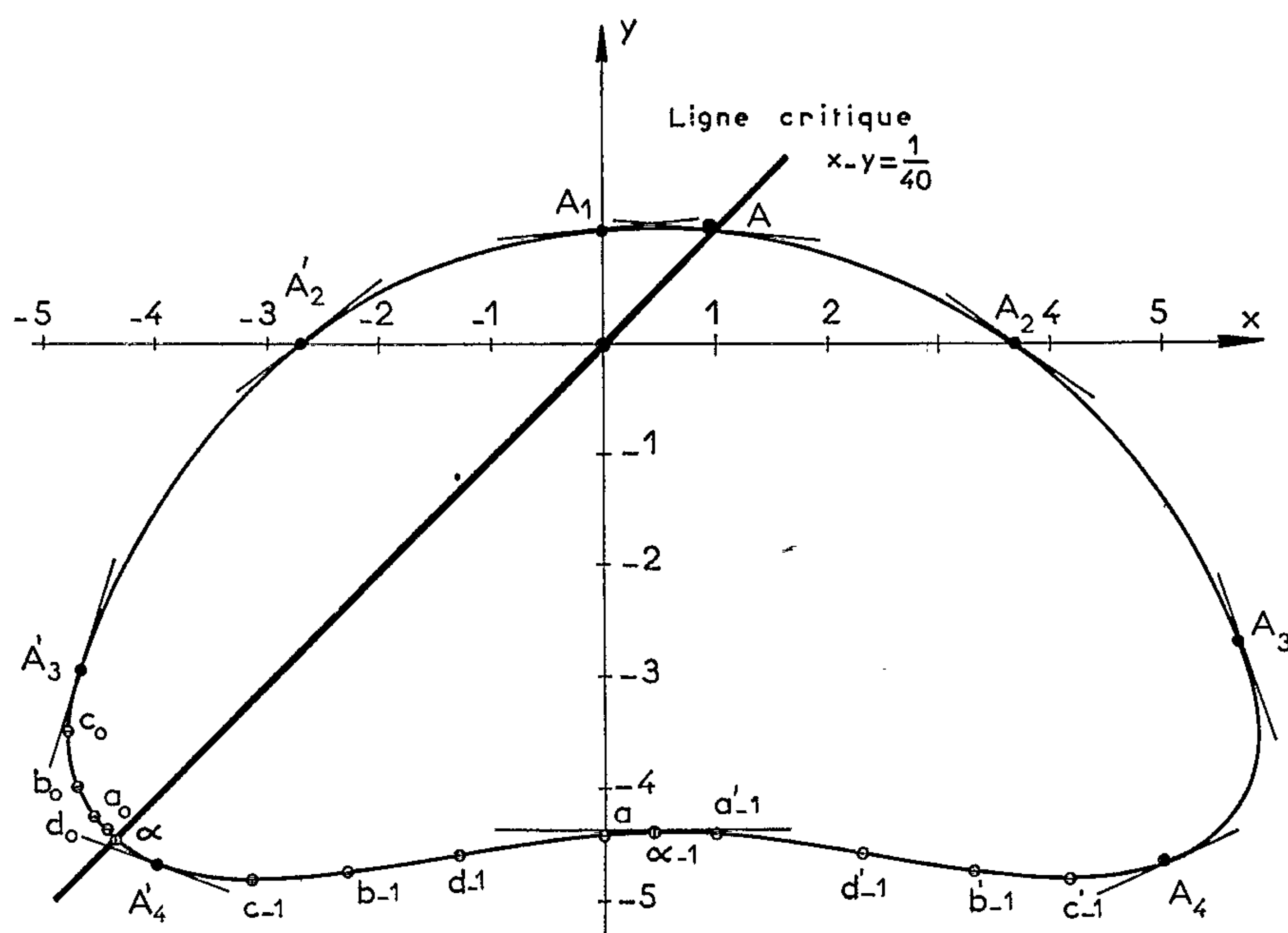


Fig. 2.

De plus, un des avantages de la méthode proposée est la mise en évidence du mouvement des points sur F et la forme des trajectoires qui s'éloignent de F. Cependant les frontières formées uniquement par des cycles instables d'ordre infini ne peuvent pas être déterminées par cette méthode.

Donnons maintenant deux exemples pour illustrer les possibilités de la méthode, sans avoir à tracer (*c*).

Exemple 1 :

$$x_{n+1} = y_n, \qquad y_{n+1} = 0,5\,x_n + 0,1\,x_n^2 + 0,1\,y_n.$$

Les points doubles sont l'origine (stable) et le point P ($x = 4$, $y = 4$). Les multiplieurs de P sont $S_1 = -1,09$, $S_2 = 1,19$, P est un nœud de type 2, les axes principaux ont pour pente $-1,09$ et $1,19$, la tangente à P en F a pour pente $-1,09$.

Les points $A(x = 3 - \sqrt{3},\ y = 3 + \sqrt{3})$, $B(x = 3 + \sqrt{3},\ y = 3 - \sqrt{3})$ forment un cycle d'ordre 2. A et B sont des cols de type 1. La tangente en A a pour pente $-0,13$; celle en B, $-0,77$.

La récurrence inverse est

$$x_n = \frac{1}{2}\left[-5 \pm \sqrt{25 - 4(x_{n+1} - 10 y_{n+1})}\right], \qquad y_n = x_{n+1};$$

la ligne « critique » est la droite $4(x - 10y) = 25$.

Les antécédents de P sont $P_1(-9, 4)$, $P_2(4{,}95, -9)$, $P'_2(-9{,}95, -9)$. L'antécédent d'un point voisin de P pris sur la tangente à F ($x = 4 + \varepsilon$, $y = 4 - 1{,}09\,\varepsilon$), donne le point voisin de P_1 ($x = -9 + 1{,}15\,\varepsilon$, $y = 4 + \varepsilon$), d'où la tangente à F en P_1.

La même condition permet de déterminer les tangentes en P_2, P'_2 et en A_1 $(-9{,}732,\ 1{,}268)$, A_2 $(-7{,}85,\ -9{,}732)$, A'_2 $(2{,}85,\ -9{,}732)$, B_1 $(-6{,}268,\ 4{,}732)$, B_2 $(-10{,}25,\ -6{,}268)$, B'_2 $(5{,}25,\ -6{,}268)$ antécédents de A et B. Le domaine obtenu est tracé sur la figure 1.

Exemple 2 :

$$x_{n+1} = y_n, \qquad y_{n+1} = -0{,}1\,x_n + 0{,}1\,x_n^2 + y_n.$$

Le point double instable est A (1, 1) qui est un col de type 2. La tangente à F en A a pour pente $-0{,}09$.

Il existe un cycle d'ordre 2 qui donne deux points trop proches de A pour être utiles.

La récurrence inverse est

$$x_n = \frac{1}{2}\left[1 \pm \sqrt{1 - 40(x_{n+1} - y_{n+1})}\right], \qquad y_n = x_{n+1}.$$

La ligne critique est la droite $40(x_n - y_n) = 1$.

Les antécédents de A sont $A_2(3{,}7,\ 0)$, $A'_2(-2{,}7,\ 0)$, $A_3(5{,}71,\ -2{,}7)$, $A_3(-4{,}71,\ -2{,}7)$, $A_4(5{,}01,\ -4{,}71)$, $A'_4(-4{,}01,\ -4{,}71)$ et les tangentes en ces points ont été construites par la méthode indiquée.

L'arc $A'_3\,A'_4$ permet le tracé de l'arc $A'_4\,A_4$.

Les points a_0, b_0, c_0, d_0 donnent les antécédents a_{-1}, a'_{-1}, b_{-1}, b'_{-1}, c_{-1}, c'_{-1}, d_{-1}, d'_{-1} et le point α sur la ligne critique un seul antécédent α_{-1} ($x = 0{,}5$, $y = -4{,}40$) pour lequel la tangente à F a une pente nulle. La frontière F est représentée sur la figure 2.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) I. Gumowski et C. Mira, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6524.
(2) G. Julia, *J. Math. pures et appl.*, 8e série, 1, 1918, p. 47-245.
(3) Fatou, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 47, 1919, p. 161-271; 48, 1920, p. 33-94 et 208-314.
(4) Toshio Nishino et Tsuneo Yoshioka, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3835.
(5) C. Mira, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3809.
(6) Hadamard, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 1901, Comptes rendus des séances.
(7) S. Lattès, *Annali di Matematica*, 3e série, 13, 1906, p. 1-137.
(8) P. Montel, *Leçons sur les récurrences et leurs applications*, Gauthier-Villars, Paris.

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Calcul de l'intensité et de la polarisation des raies interdites de l'ion* Fe XIII *dans la Couronne solaire en présence d'un champ magnétique non radial.* Note (*) de M. **Jean-Claude Perche**, présentée par M. André Lallemand.

Les polarisations des trois raies λ 10 747, 10 798 et 3 388 Å s'annulent simultanément pour une direction privilégiée du champ magnétique. Pour ces trois raies une expression simple, permet en première approximation de tenir compte du champ magnétique sans effectuer de calculs complets.

L'intensité et la polarisation des raies interdites de l'ion Fe XIII dans la couronne solaire ont été calculées précédemment ([1]) dans le cas d'un champ magnétique radial. En m'appuyant sur les récents travaux de P. Charvin [([2]), ([3]), ([4])] j'ai pu étendre les calculs précédents au cas d'un champ magnétique quelconque. Le bilan détaillé relatif au sous-niveau n_r s'écrit dans ce cas :

$$P_r + \left\{ \frac{\cos^2\beta + 1}{2} [g^a(m_{r-1}, n_r)\, m_{r-1} + g^a(m_{r+1}, n_r)\, m_{r+1}] + \sin^2\beta\, g^a(m_r, n_r)\, m_r \right\} (u^A - u^B)_{m,n} = D_r n_r,$$

où P_r représente le nombre d'arrivées par seconde sur le niveau n_r moins les absorptions radiatives anisotropes représentées par les termes entre accolades et D_r le taux de dépeuplement. Les calculs sont effectués en écrivant le bilan précédent pour chacun des (2 J + 1) sous-niveaux magnétiques des quatre premiers niveaux d'énergie de la configuration fondamentale. Les peuplements P_r et les taux de dépeuplement D_r tiennent compte des processus suivants : excitations et désexcitations par collisions, émissions spontanées, absorptions radiatives isotropes.

Les intensités $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ sont alors calculées à partir des formules suivantes données dans ([2]) et ([3]) :

$$I_{\parallel} = \frac{3}{8\pi} h\nu_{n,m} \left\{ \frac{1}{2} \sum_r [g^s(n_r, m_{r-1}) + g^s(n_r, m_{r+1})] \frac{n_r}{3} \right\},$$

$$I_{\perp} = \frac{3}{8\pi} h\nu_{n,m} \left\{ \frac{\cos^2\theta''}{2} \sum_r [g^s(n_r, m_{r-1}) + g^s(n_r, m_{r+1})] \frac{n_r}{3} + \sin^2\theta'' \sum_r g^s(n_r, m_r) \frac{n_r}{3} \right\} \quad (\text{erg.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}/\text{srad}),$$

dans lesquelles θ'' représente l'angle entre la direction d'observation et la direction du champ magnétique. Les valeurs des probabilités d'Einstein et des sections de chocs sont celles utilisées dans ([5]). Celles relatives aux g^a et g^s sont calculées en fonction des précédentes à partir des formules de Condon et Shortley ([6]).

Résultats. — Les calculs sont faits pour un élément de volume en prenant comme paramètre : six valeurs de densité électronique N_e, de 10^7 à 5.10^9 cm^{-3} ; deux valeurs de température électronique T_e, 10^6 et 2.10^6 °K; trois valeurs de la distance au centre du disque, de 1 à 1,8 $R_\odot$; et pour sept valeurs de l'angle β comprises entre 0 et 90°, en particulier pour $\beta = 55°$, valeur voisine de l'angle de Van Vleck, 54°45′.

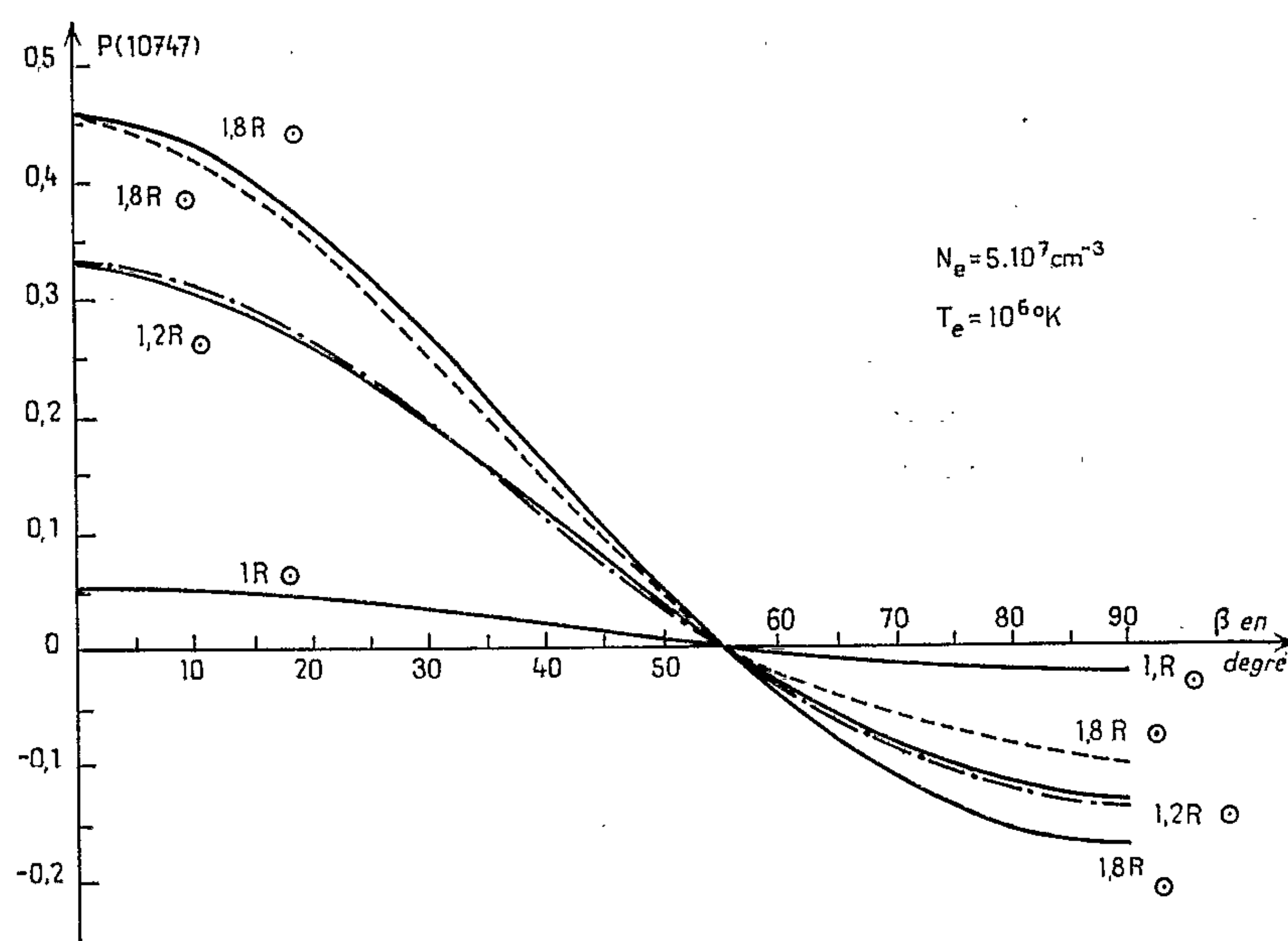


Fig. 1. — Taux de polarisation de la raie λ 10 747 Å en fonction de l'angle β avec la distance au centre du disque en paramètre.

——— Résultats obtenus à partir des calculs complets pour le plan du champ magnétique à 90° de la ligne de visée.

- - - - - - - Calculs complets, plan du champ magnétique à 45° de la ligne de visée.

-·-·-·- Résultats obtenus à partir des formules approchées; plan du champ magnétique à 90° de la ligne de visée.

Les figures 1 et 2 représentent la polarisation des trois raies interdites de l'ion Fe XIII pour une densité de 5.10^7 cm^{-3}, une température de 10^6 °K, la distance au centre du disque en paramètre, et en fonction de β. Plusieurs résultats sont à souligner :

1° Compte tenu de la précision des calculs *la polarisation des trois raies étudiées s'annule pour une valeur de β voisine de* 55°. Ceci correspond aux résultats prédits par Charvin dans (¹).

2° *Toutes les courbes se déduisent approximativement les unes des autres par affinité.* Ceci nous permet de supposer que les formules de Charvin (¹), établies dans le cas d'une configuration fondamentale à deux niveaux, sont sans doute applicables dans notre cas (configuration fondamentale

à cinq niveaux). Charvin montre en effet, que la polarisation s'exprime de façon rigoureuse par

$$p = p_0 \frac{1 - \eta_0}{1 - \frac{3\cos^2\beta - 1}{2}(1 - 3\cos^2\theta'')\eta_0} \frac{3\cos^2\beta - 1}{2}\sin^2\theta'', \tag{1}$$

avec $\eta_0 = p_0/(p_0 + 3)$, p_0 étant la polarisation pour $\beta = 0$ et $\theta'' = 90°$. Le rapport

$$R = \frac{1 - \eta_0}{1 - \frac{3\cos^2\beta - 1}{2}(1 - 3\cos^2\theta'')\eta_0}$$

est voisin de l'unité; d'où

$$p \approx p_0 \frac{3\cos^2\beta - 1}{2}\sin^2\theta''. \tag{2}$$

Nous avons comparé les résultats obtenus à partir des expressions (1) et (2), étendues à une configuration fondamentale à cinq niveaux, avec nos résultats. Pour la raie λ 10 747 Å analogue à une raie de résonance, il est nécessaire d'utiliser l'expression (1) car le rapport R peut alors

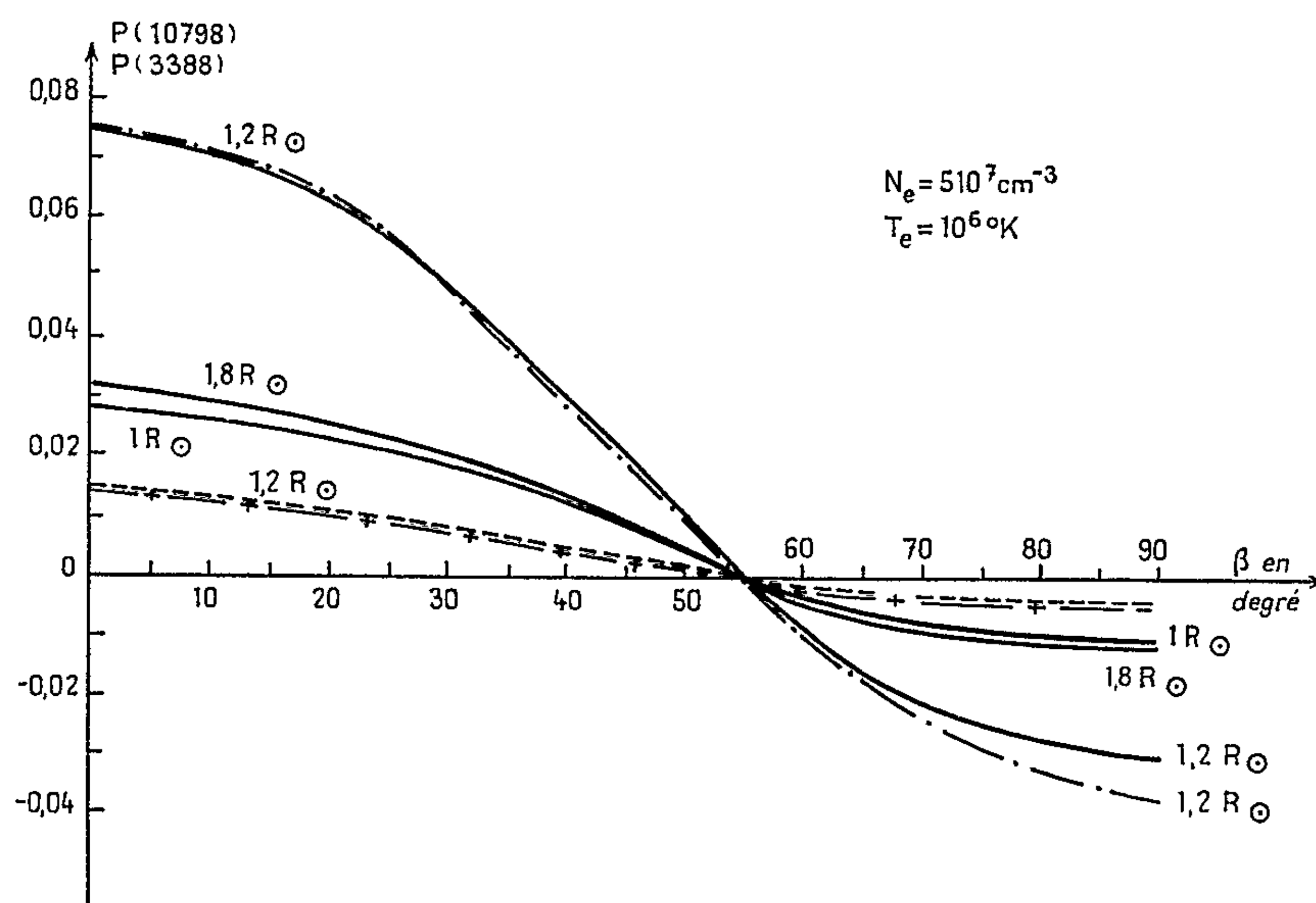


Fig. 2. — Taux de polarisation des raies λ 10 798 et 3 388 Å en fonction de l'angle β avec la distance au centre du disque en paramètre.

———— λ 10 798 Å, calculs complets, plans du champ magnétique à 90° de la ligne de visée.

—·—·— λ 10 798 Å, formules approchées, plan du champ magnétique à 90° de la ligne de visée.

- - - - - - λ 3 388 Å, calculs complets, plan du champ magnétique à 90° de la ligne de visée.

—+—+ λ 3 388 Å, formules approchées, plan du champ magnétique à 90° de la ligne de visée.

s'écarter de 15 à 25 % de l'unité; pour les autres raies, issues de niveaux plus élevés, la formule (2) est suffisante. L'écart maximal entre les résultats est assez faible dans le cas de λ 10 747 Å, de l'ordre de 6 à 10 %, mais atteint 15 à 20 % pour les autres raies (*fig.* 1 et 2).

Cependant, en première approximation, quelle que soit la raie étudiée, on peut obtenir, sans effectuer les calculs complets, la polarisation pour un champ magnétique de direction quelconque, à partir du cas radial, en utilisant les expressions (1) et (2).

3° *L'intensité totale de la raie* λ 10 747 Å *augmente avec l'angle* β et dans un cas très favorable ($r = 1{,}8\ R_\odot$, $N_e = 10^7\ cm^{-3}\ T_e = 2.10^6\ °K$), la variation entre $\beta = 0$ et $|\beta| = 90°$ peut atteindre 50 %. Près du bord solaire, où les mesures sont possibles actuellement, l'augmentation maximale est de l'ordre de 5 %.

4° *Le rapport d'intensité* I(10 798)/I(10 747) pour $N_e = 10^7\ cm^{-3}$, $r = 1{,}8\ R_\odot$, diminue de 25 % lorsque $|\beta|$ passe de 0 à 90°; dans la zone où les mesures sont effectuées ($N_e \geq 10^8\ cm^{-3}$) cette variation est négligeable (de l'ordre de 1 %).

Conclusions. — Ces résultats complétant les études précédentes sur l'ion Fe XIII montrent que si l'on peut mesurer simultanément, l'intensité des deux raies λ 10 747-10 798 Å, la direction et le taux de polarisation de la première, il est possible d'en déduire, pour des Couronnes proches de modèles simples, la densité électronique, la température électronique, l'abondance du Fe XIII, et la direction du champ magnétique en projection sur le plan perpendiculaire à la ligne de visée, c'est-à-dire les paramètres locaux les plus significatifs de la Couronne solaire.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) J. C. Perche, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6037.
(2) P. Charvin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1155.
(3) P. Charvin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 733.
(4) P. Charvin, *Ann. Astroph.*, 28, 1965, p. 877.
(5) J. P. Dumont et J. C. Perche, *Mémoires Sc. R. Soc. Liège*, 9, 1964, p. 186.
(6) E. U. Condon et G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, University Press, Cambridge, 1963, p. 387.

(*Observatoire de Paris, Section d'Astrophysique, place Janssen, Meudon, Hauts-de-Seine.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *La dispersion pour les équations non linéaires relativistes aux dérivées partielles.* Note (*) de M. **Irving Segal**, présentée par M. Jean Leray.

On indique une méthode pour établir l'existence de l'opérateur d'onde et de l'opérateur de dispersion. Comme application, on montre que, sous certaines conditions, il existe une solution unique de l'équation non linéaire $\square\varphi = m^2\varphi + F(\varphi)$, qui est : (*a*) asymptotique fortement, pour le temps $t \to -\infty$, à une solution donnée arbitraire de l'équation $\square\psi = m^2\psi$, dont la transformée de Fourier est à support compact; (*b*) asymptotique faiblement, pour $t \to +\infty$, à une autre solution de la même équation, d'énergie finie.

1. Depuis les travaux de Jörgens et d'autres ([1]), on sait qu'il existe une classe des équations relativistes non linéaires aux dérivées partielles qui ont des solutions globales et qui sont du type utilisé souvent en Physique mathématique. De plus, la question de l'existence de l'opérateur d'onde ou de l'opérateur de dispersion a une importance fondamentale dans les applications ([2]). En traitant ces questions, nous commençons par le cas abstrait, comme dans ([1]).

Théorème 1. — *Soit* **H** *une espace de Hilbert,* $W(t)$ $(t \geq 0)$ *un semi-groupe continu borné à un paramètre dans* **H**, K *un opérateur non linéaire sur* **H**, *et* u_0 *un vecteur donné dans* **H**. *Alors, il existe une fonction continue* $u(t)$ *dans un certain intervalle réel* $(-\infty, t_0)$ *à valeurs dans* **H** *telle que*

$$(\star) \qquad u(t) = W(t)\,u_0 + \int_{-\infty}^{t} W(t-s)\,K(u(s))\,ds,$$

si les conditions suivantes sont satisfaisaites :

(i) *Une fonction* N *homogène convexe à valeurs dans* $[0, \infty]$ *est définie sur* **H** *telle que si* $\| u_n - u \| \to 0$, *alors* $N(u) \leq \limsup_n N(u_n)$;

(ii) *Il existe sur l'intervalle* $[0, \infty]$ *des fonctions monotones décroissantes non-négatives réelles g et h telles que*

$$(a) \qquad N(W(t)\,K(u)) \leq \|u\|\,g(N(u)),$$

$$(b) \qquad \|K(u) - K(v)\| \leq \|u - v\|\,h(\max(N(u), N(v))),$$

où u et v sont des vecteurs arbitraires dans **H**;

(iii) *Il existe une fonction* $f(s)$ *définie dans un certain intervalle* $(-\infty, t_1)$, *et un nombre* $\varepsilon > 0$, *tels que* $\sup_{r<s} N(W(r)\,u_0) \leq f(s)$, *et*

$$(a) \qquad (f(t))^{-1}\int_{-\infty}^{t} g((1+\varepsilon)\,f(s))\,ds \to 0 \quad \text{pour} \quad t \to -\infty;$$

$$(b) \qquad \int_{-\infty}^{t_1} h((1+\varepsilon)\,f(s))\,ds < \infty.$$

De plus, on a $N(u(t)) \leq (1+\varepsilon)\,f(t)$, *et* $u(t)$ *est la solution unique de l'équation indiquée satisfaisant à cette inégalité* ([3]).

2. Comme exemple d'application du théorème 1, nous traitons le cas du champ scalaire relativiste. Nous désignons par $\varphi(\vec{x}, t)$ une fonction numérique du vecteur $\vec{x}$ à n dimensions et du temps t; nous définissons $\square = \Delta - \partial^2/\partial t^2$, ou Δ désigne le laplacien sur l'espace. Nous écrivons $\Phi(t) - \varphi(., t)$, c'est-à-dire $\Phi(t)$ désigne φ comme fonction de l'espace pour t fixe. Pour une fonction G mesurable arbitraire sur l'espace, nous désignons par $\| G \|_p$ la norme dans l'espace L_p($\| G \|_\infty =$ vrai max).

Corollaire 1. — *Soit* φ_0 *une solution d'énergie finie de l'équation* $\square\, \varphi_0 = m^2 \varphi_0$ $(m > 0)$; *soit* F *une fonction donnée d'une variable réelle, continûment différentiable. Il existe alors une solution* φ *d'énergie finie de l'équation* $\square\, \varphi = m^2 \varphi + F(\varphi)$ *dans un intervalle de la forme* $-\infty < t < t_0$, *qui est asymptotique fortement (en norme d'énergie) à* φ_0 *pour* $t \to -\infty$, *si :*

A. *Cas* $n = 2, 3$ *ou* 4 : $F(\lambda) = o(|\lambda|^k)$ *et* $F'(\lambda) = o(|\lambda|^{k-1})$ *pour* $\lambda \to 0$; *et il existe une fonction* $f(t) \uparrow$ *telle que* $|\varphi_0(\vec{x}, t)| \leqq f(t)$, *et que pour* $t \to -\infty$, $(f(t))^{-1}\int_{-\infty}^{t} f(s)^{k-1}\, ds \to 0$.

B. *Cas* $n = 5$ *ou* 6 : F''' *existe et* $F'''(\lambda) = o(|\lambda|^{k-3})$ *pour* $\lambda \to 0$; *et les composantes de* grad φ_0 *satisfont a la même condition que* φ_0.

C. *Cas* $n > 6$: F *a un nombre correspondant de dérivées continues, satisfaisant aux conditions analogues pour* $\lambda \to 0$, *et les dérivées spatiales de* φ_0 *en nombre correspondant satisfont la même condition que* φ_0 (¹).

Nous indiquons la preuve dans le cas A. Soit **H** la somme directe de l'espace $L_2(S)$, où S désigne l'espace physique, et du domaine D_B de l'opérateur $B = (m^2 I - \Delta)^{(1/2)}$ dans l'espace $L_2(S)$; D_B est muni du scalaire $\langle Bx, By \rangle$, — où $\langle .,. \rangle$ désigne le produit scalaire dans l'espace $L_2(S)$; désignons par $[x, y]$ l'élément de **H** ayant le composante x dans D_B et la composante y dans $L_2(S)$. Soit $W(t)$ le groupe à un paramètre dont la matrice, par rapport à la décomposition définissant **H**, est

$$W(t) = \begin{pmatrix} \cos(tB) & -B^{-1}\sin(tB) \\ B\sin(tB) & \cos(tB) \end{pmatrix};$$

soit K l'application $[x, y] \to [0, F(x)]$; et soit $N([x, y]) = \| x \|_\infty$; l'équation non linéaire aux dérivées partielles écrite dans l'énoncé du corollaire 1 prend alors la forme (★) du théorème 1, avec $u_0 = |\Phi_0(0), \dot{\Phi}_0(0)|$.

La condition principale non triviale est que $N(W(t) K(u)) \leqq \| u \| g(N(u))$. En fait,

$$N(W(t) K(u)) = \| B^{-1} \sin(tB) F(x) \|_\infty = \| B^{-2} \sin(tB) BF(x) \|_\infty;$$

en supposant que l'opérateur $B^{-2} \sin(tB)$ est l'opérateur de convolution avec un noyau L_t où $\| L_t \|_2$ est une fonction bornée de t (tel est le cas pour $n = 1, 2$ ou 3 d'après le théorème de Plancherel), il résulte de l'iné-

galité de Schwarz que $N(W(t)\, K(u)) \leq \text{Cte}\ \| BF(x) \|_2$. En notant encore que

$$\| BF(x) \|_2^2 = m^2 \| F(x) \|_2^2 + \| F'(x) \operatorname{grad} x \|_2^2 \leq \text{Cte} \| u \|^2 N(u)^{2(k-1)},$$

il s'ensuit qu'on peut choisir $g(\lambda) = \text{Cte}\ \lambda^{k-1}$.

3. Pour démontrer que la condition indiquée sur f dans le corollaire 1 est valable pour un ensemble dense de solutions φ_0 de l'équation donnée linéaire [5], si k est assez grand, il suffit de démontrer le

Lemme. — *Pour une solution arbitraire ψ d'énergie finie de l'équation $\square \psi = m^2$, on a l'inégalité*

$$\| \Psi(t) \|_\infty \leq C(t, \varepsilon, m, n) \left(\| e^{\varepsilon B} B \Psi(0) \|_1 + \| e^{\varepsilon B} \dot{\Psi}(0) \| \right)_1,$$

où $C(t, \varepsilon, m, n)$ est une fonction continue de t d'ordre $o(|t|^{-n/2})$ si $m > 0$ et d'ordre $o(|t|^{-(n-1)/2})$ si $m = 0$; ε est arbitraire > 0, et l'espace a n dimensions.

Le cas $m = 0$ est traité, sous une forme plus forte, dans [6]; nous traitons ici le cas $m > 0$, en utilisant un procédé entièrement similaire. On peut écrire $\Psi(t) = \cos(tB)\, \Psi_0 + B^{-1} \sin(tB)\, \Psi_1$, où Ψ_0 et Ψ_1 sont les vecteurs fixes. Si Ψ_0 et Ψ_1 sont dans les domaines des opérateurs non bornés indiqués, on a

$$\begin{aligned} \| \Phi(t) \|_\infty &= \| e^{\varepsilon B} B^{-1} \cos(tB)\, e^{-\varepsilon B} B \Psi_0 + e^{-\varepsilon B} B^{-1} \sin(tB)\, e^{\varepsilon B} \Psi_1 \|_\infty \\ &\leq 2 \| L_t \|_\infty (\| \varepsilon^{\varepsilon B} B \Psi_0 \|_1 + \| e^{\varepsilon B} \Psi_1 \|_1) \end{aligned}$$

où L_t est le noyau de l'opérateur $e^{-(\varepsilon + itB)}$. En utilisant des intégrales connues explicitement [7], on trouve que $L_t(\vec{x}) = \text{Cte}\ z^{-(n-1)/2} K_{(n-1)/2}(z)$, où $z = \left(\vec{x}^2 + (\varepsilon + it)^2\right)^{(1/2)}$; en utilisant encore la forme asymptotique connue des fonctions de Bessel modifiées de la troisième espèce, on voit que $\left| L_t(\vec{x}) \right| = o(|t|^{-n/2})$ uniformément dans $\vec{x}$.

4. Nous traitons maintenant d'autre part la convergence asymptotique d'une solution donnée de l'équation non linéaire vers une solution de l'équation linéaire.

Théorème 2. — *Une solution d'énergie finie de l'équation $\square \varphi = m^2 \varphi + F(\varphi)$ est asymptotique faiblement à une solution φ_1 de l'équation $\square \varphi_1 = m^2 \varphi_1$ pour $t \to \infty$, si : (a) $n \geq 3$ et aussi si $n = 3$, $m > 0$; (b) $\| F(\Phi(t) \|_1$ reste borné pour $t \to \infty$.*

Plus précisément, le produit intérieur, par rapport à la norme d'énergie, de la différence des données de Cauchy pour φ et φ_1, et des données de Cauchy pour une solution fixe de l'équation linéaire d'énergie finie, converge vers zéro.

Avec le critère connu pour l'existence globale des solutions de l'équation non linéaire, les résultats ci-dessus montrent l'existence de l'opérateur de dispersion dans certain cas; en particulier, on a le

Corollaire 2 [8]. — *Soit φ_0 une solution de l'équation $\square \varphi_0 = m^2 \varphi_0$ $(m > 0)$ dans un espace-temps de dimension 4, dont la transformée de Fourier est à*

support compact. Alors : (1) il existe une solution unique de l'équation $\Box\,\varphi = m^2\varphi + F(\varphi)$ *qui est asymptotique pour* $t \to -\infty$ *à* φ_1 *(au sens indiqué plus haut); (2)* φ *est alors asymptotique pour* $t \to \infty$ *à une solution unique* φ_1 *de l'équation* $\Box\,\varphi_1 = m^2\varphi_1$, — *si les hypothèses suivantes sont vérifiées : (a)* F' *existe et est continue; (b)* $F(\lambda) = o(|\lambda|^{8/3+\varepsilon})$ *et* $F'(\lambda) = o(|\lambda|^{5/3+\varepsilon})$ *pour quelque* $\varepsilon < 0$; *(c)* $F(\lambda) = o(|\lambda|^3)$ *pour* $|\lambda| \to \infty$; *(d)* $\int_0^\lambda F(\mu)\,d\mu \geqq 0$ *et* $|F(\lambda)| \leqq \text{Cte} \max\left(\lambda^2, \int_0^\lambda F(\mu)\,d\mu\right)$ (9) :

(*) Séance du 8 novembre 1965.

(1) K. JÖRGENS, *Math. Z.*, 77, 1961, p. 295-308; I. SEGAL, *Ann. Math.*, 78, 1963, p. 339-346 (nous entendons par « solution » une solution au sens de ce travail) et *Bull. Soc. math. Fr.*, 91, 1963, p. 129-135.

(2) Ces questions étaient considérées pour des équations similaires par W. STRAUSS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2749 et 5045; A. R. BRODSKY (à paraître) et (6).

(3) La preuve utilise la méthode des approximations successives.

(4) On a des résultats similaires mais plus compliqués si $m = 0$.

(5) Il s'ensuit en particulier que l'équation $\Box\,\varphi = m^2\varphi + g\varphi^p$ ($m > 0$ si $n = 1$) a beaucoup de solutions d'énergie finie dans un intervalle infini si $p \geqq p_0(n, m)$, et pour $g < 0$ ainsi que $g > 0$; par exemple l'équation $\Box\,\varphi = m^2\varphi - \varphi^3$ dans le cas $m > 0$, $n = 3$, qui est considérée par J. B. Keller (*Comm. Math. Pure Appl.*, 10, 1957, p. 523-530).

(6) A. R. BRODSKY, *Asymptotic decay of solutions to the relativistic wave equation and the existence of scattering for certain non-linear hyperbolic equations* (*Thèse*, Mass. Inst. Tech., sept. 1964).

(7) H. BATEMAN, *Higher transcendental functions*, *Voir* (A. Erdelyi, éd.), II, New York, 1953.

(8) L'opérateur de dispersion existe en un sens similaire aussi dans le cas des équations $\Box\,\varphi = m^2\varphi + g\varphi^p$ ($g > 0$, p impair $\geqq 3$, $n \geqq 4$ où $n = 3$ et $m > 0$) excepté qu'on ne sait pas en général si la solution du problème de Cauchy est unique pour ces équations; donc cet opérateur peut avoir plusieurs valeurs.

(9) Les idées principales ici ont été présentées au Séminaire de J. Leray au Collège de France et au Séminaire de J. L. Lions-L. Schwartz, à l'Institut Henri Poincaré; *voir* Notes du Séminaire J. Leray, I. Segal, chap. IV, printemps, 1965. Les détails sont à paraître dans la *Conference on the mathematical theory of elementary particles*, Mass. Inst. Tech., 1965.

(*M. I. T., Dept. of math. Cambridge, Mass.* 02139, *U. S. A.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Un formalisme basé sur une interaction symétrique dans les voies d'entrée et de sortie pour les collisions de réarrangement.* Note (*) de MM. **Joseph Lafoucrière**, **Jacques Pigeon** et **Edgard El-Baz**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude des premiers termes « post » et « prior » de la série de Born, nous permet de proposer un formalisme basé sur une interaction symétrique dans les voies d'entrée et de sortie pour une collision de réarrangement. Ce formalisme permet de résoudre en particulier le problème de l'orthogonalité des états initial et final.

La théorie traditionnelle des réactions nucléaires d'interaction directe est basée sur un formalisme stationnaire calqué sur la théorie de la diffusion élastique. Plus récemment, divers essais ont été tentés pour placer ces processus dans leur cadre spatio-temporel ([1]). L'introduction des opérateurs d'évolution ramène le problème à la résolution des équations de Lippmann-Schwinger.

Cette méthode se heurte à un certain nombre de difficultés de principe :

a. Convergence problématique de la série de Born;

b. Problème du « post » et « prior discrepancy » du premier terme de cette série;

c. Manque d'orthogonalité des états initial et final.

Compte tenu de ces difficultés, on est alors amené, dans la pratique, à introduire des types d'interactions dont le choix est essentiellement guidé par la simplicité des calculs plutôt que par la cohérence de la méthode. Signalons qu'un certain nombre d'auteurs ont proposé des solutions au problème de l'orthogonalité [([2]), ([3])].

Nous présentons un formalisme qui permet de résoudre les deux dernières difficultés, sans toutefois prétendre évaluer la série de Born.

Considérons une collision de réarrangement amenant un système d'une voie d'entrée α à une voie de sortie β donnée. Le système, dans la voie α, est décrit par $H_\alpha + T_\alpha + V_\alpha$, où H_α est l'hamiltonien interne des particules, T_α l'énergie cinétique et V_α le terme d'interaction. La voie β sera décrite de la même manière.

Le formalisme habituel assigne à l'état initial l'hamiltonien $H_\alpha + T_\alpha$ et à l'état final $H_\beta + T_\beta$ et admet qu'à un instant $t = 0$, les hamiltoniens $H_\alpha + T_\alpha + V_\alpha$ et $H_\beta + T_\beta + V_\beta$ sont égaux. Nous les noterons par H.

Cette hypothèse implique que le temps d'interaction soit négligeable devant le temps de séparation des particules, elle s'identifie à l'approximation instantanée bien connue de la mécanique quantique et limite la théorie aux processus rapides d'interaction directe. Remarquons enfin qu'on peut faire tendre V_α ou V_β vers zéro, mais non imaginer *a priori* des formes d'interaction. Nous engendrerons donc les états initial et final à partir du système en interaction et non l'inverse.

Dans ces conditions, l'élément de matrice de réaction s'écrit

$$T_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\beta | V_\beta | \Psi_\alpha^+ \rangle = \langle \Psi_\beta^- | V_\alpha | \Phi_\alpha \rangle, \qquad \text{avec} \quad (E_\alpha = E_\beta)$$
$$(H_\alpha + T_\alpha) | \Phi_\alpha \rangle = E_\alpha | \Phi_\alpha \rangle,$$
$$(H_\beta + T_\beta) | \Phi_\beta \rangle = E_\beta | \Phi_\beta \rangle,$$
$$| \Psi_\alpha^+ \rangle = | \Phi_\alpha \rangle + \frac{1}{E_\alpha - H_\alpha - T_\alpha + i\varepsilon} V_\alpha | \Psi_\alpha^+ \rangle,$$
$$| \Psi_\beta^- \rangle = | \Phi_\beta \rangle + \frac{1}{E_\beta - H_\beta - T_\beta - i\varepsilon} V_\beta | \Psi_\beta^-$$

et l'on a respectivement, dans l'approximation de Born,

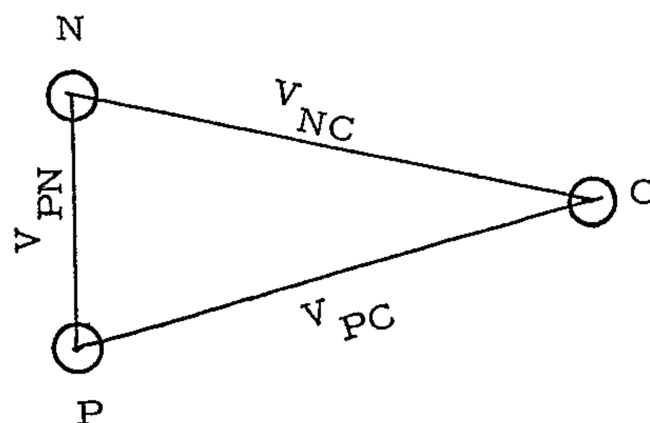
$$T_{\alpha\beta B1} = \langle \Phi_\beta | V_\beta | \Phi_\alpha \rangle \quad \text{« post »},$$
$$T_{\alpha\beta B2} = \langle \Phi_\beta | V_\alpha | \Phi_\alpha \rangle \quad \text{« prior »}.$$

A priori, ces deux termes apparaissent différents : c'est le « post » et « prior discrepancy ». En fait, il est facile de montrer qu'il n'en est rien :

$$T_{\alpha\beta} = \langle \Phi_\beta | V_\beta | \Phi_\alpha + \frac{1}{E_\beta - H + i\varepsilon} V_\alpha \Phi_\alpha \rangle,$$
$$T_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta B1} + \langle \Phi_\beta | V_\beta \frac{1}{E_\alpha - H + i\varepsilon} V_\alpha | \Phi_\alpha \rangle \quad \text{« post »},$$
$$\left.\begin{aligned} T_{\alpha\beta} &= \langle \Phi_\beta + \frac{1}{E_\beta - H - i\varepsilon} V_\beta \Phi_\beta | V_\alpha | \Phi_\alpha \rangle \\ T_{\alpha\beta} &= T_{\alpha\beta B2} + \langle \Phi_\beta | V_\beta \frac{1}{E_\beta - H + i\varepsilon} V_\alpha | \Phi_\alpha \rangle \end{aligned}\right\} \text{« prior »}.$$

Les termes résiduels étant égaux, les premiers termes $T_{\alpha\beta B1}$ et $T_{\alpha\beta B}$ le sont aussi et les interactions V_α et V_β devront être choisies identiques : *l'interaction sera symétrique dans les deux voies.*

Pour illustrer ce résultat, prenons l'exemple d'un processus de « stripping » : la seule possibilité est de considérer l'interaction symétrique « triangulaire ».



Nous conservons l'hypothèse simplificatrice courante : le cœur n'est pas modifié dans la réaction. Dans ces conditions, les états initial et final sont orthogonaux, puisque vecteurs propres d'un même hamiltonien :

$$H_P + H_N + H_C + T_N + T_C + T_P,$$

alors que l'interaction a pour expression

$$V_\alpha \equiv V_\beta = V_{PN} + V_{NC} + V_{PC}.$$

Rien ne s'oppose formellement à envisager de tels états puisqu'on les engendre à partir du système en interaction; néanmoins, ils ne correspondent pas à la situation expérimentale. Celle-ci est caractérisée dans les voies α et β par la présence d'états liés : deuton dans le canal d'entrée, noyau résiduel $C' = (N + C)$ dans le canal de sortie. Ces états liés interdisent l'emploi du formalisme de Lippmann-Schwinger pour effectuer des transferts entre fonctions propres et termes d'interaction.

Le problème revient ainsi à passer de l'état initial concret (que nous désignerons par Φ_i) à l'état initial théorique Φ_α et à faire la même opération dans le canal de sortie. Ainsi dans la voie α :

$$|\Phi_i\rangle = |\Phi_D\rangle |\Phi_C\rangle |\vec{K}_D\rangle |\vec{K}_C\rangle,$$

$$|\Phi_\alpha\rangle = |\Phi_P\rangle |\Phi_N\rangle |\Phi_C\rangle |\vec{K}_P\rangle |\vec{K}_N\rangle |\vec{K}_C\rangle.$$

Aucune difficulté ne se présente pour la dépendance vis-à-vis du moment angulaire. On développe $|\Phi_D\rangle$ sur les états non couplés $|\Phi_P\rangle |\Phi_N\rangle$ à l'aide de coefficients $(3-j)$. Par contre, un problème plus délicat se présente pour la partie dynamique : il n'est pas possible de déterminer $\vec{K}_P \vec{K}_N$ à partir de $\vec{K}_D$ et de l'énergie de liaison du deuton. Les théorèmes de conservation devront être complétés éventuellement par des hypothèses sur le mécanisme de rupture, sinon par une sommation sur les angles.

En conclusion, le formalisme proposé représente une opération en trois étapes :

— Passage de l'état initial expérimental $|\Phi_i\rangle$ à l'état initial formel $|\Phi_\alpha\rangle$;

— Passage de l'état final expérimental $|\Phi_f\rangle$ à l'état final formel $|\Phi_\beta\rangle$;

— Calcul de $T_{\alpha\beta}$ proprement dit et de la section efficace différentielle.

Les avantages présentés sont :

— Élimination du « post » et « prior discrepancy »;

— Orthogonalité des états initial et final;

— Relation analytique entre voies d'entrée et de sortie;

— Introduction des problèmes de structure nucléaire dans le formalisme;

— Obligation d'étudier la réaction à l'aide d'un mécanisme déterminé et non pas en introduisant *a priori* dans l'une des voies, des types d'interaction dont le seul critère est de faciliter les calculs.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(¹) J. SCHWINGER, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1439.
(²) S. SUNAKAWA, *Prog. Theor. Phys., Japan*, 24, 1960, p. 963.
(³) M. H. MITTLEMAN, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 373.

(*Institut de Physique Nucléaire de Lyon,
43, boulevard du 11-Novembre, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la théorie quantique des phénomènes de résonance tridimensionnelle observés chez les périphénylacènes.* Note (*) de MM. **Edgar Heilbronner, Peter A. Straub, Odilon Chalvet et Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le Professeur Dufraisse et ses collaborateurs attirèrent récemment l'attention (¹) sur le *comportement singulier* des spectres électroniques dans la série des dérivés phénylés des acènes. De leurs résultats, il ressort que la substitution d'un phényle en série acénique provoque toujours un *déplacement bathochrome* de la bande notée *p* dans la nomenclature de Clar (transition $^1A \rightarrow {}^1L_a$). Il paraît probable que l'anneau benzénique d'un monophénylacène exécute un assez ample mouvement de libration autour de la liaison qui le relie au système acénique. Dans ces conditions, une notable *délocalisation électronique* doit s'établir entre les deux portions aromatiques de la molécule chaque fois que le dièdre θ que forme leurs plans s'écarte d'un angle droit. Cette délocalisation suffit au moins qualitativement à expliquer l'origine de l'effet bathochrome. Que la disubstitution en 1, 4 ou en 9,10 conduise à un changement de fréquence $\Delta\tilde{\nu}$ double de celui que la monosubstitution apporte ne peut surprendre. Le tableau I rassemble, par contre, des données expérimentales qui mettent en évidence un phénomène *inattendu.*

TABLEAU I.

	Position du (ou des) groupes phényle.	Valeur en cm⁻¹ de $\Delta\tilde{\nu}$ (arrondie à la plus proche centaine).	Incrément péri par paire de $\delta\tilde{\nu}$ phényles en cm⁻¹.
Série du naphtalène.	1	— 1 500	–
	1, 4, 5 et 8	— 6 700	— 350
Série de l'anthracène.	1	— 500	–
	9	— 600	–
	1, 4, 9 et 10	— 3 000	— 400
	1, 4, 5, 8, 9 et 10	— 5 300	— 450
Série du naphtacène.	1	— 300	–
	9	— 400	–
	1, 4, 9 et 10	— 1 700	— 150
	9, 10, 11 et 12	— 2 100	— 250

L'effet bathochrome lié à la présence des groupes phényles en position péri *dépasse*, en effet, celui qu'on pourrait prévoir à partir d'une simple loi d'additivité. L'incrément $\delta\tilde{\nu}$ mesure le changement de fréquence excédentaire. Et pourtant, la construction des modèles montre que deux anneaux benzéniques situés en position péri se trouvent tellement serrés l'un contre l'autre que leur liberté de mouvement semble très compromise.

Ils paraissent contraints à se blottir au voisinage de la position pour laquelle l'angle dièdre θ est droit.

Nous devrions donc classiquement nous attendre à ce qu'aucune conjugaison ne subsiste. Or, non seulement celle-ci semble persister, mais nous avons même l'impression qu'elle se trouve renforcée.

Une première étude théorique de ce problème a été présentée par Jaffé et Chalvet ([2]). Nous nous proposons de relater ici des résultats complémentaires. Nous croyons, maintenant que les effets bathochromes considérés trouvent leur origine en *plusieurs causes.*

La plus importante d'entre elles nous paraît être la *délocalisation* de l'énergie entre les différents *plans aromatiques* d'une molécule placée dans un *état excité* : la perpendicularité des plans n'interdit pas, en effet, la manifestation de ce phénomène ([3]). Pour estimer l'effet bathochrome lié à cette délocalisation nous avons utilisé la méthode de l'interaction de configurations en introduisant les configurations ${}^1L_a$, ${}^1B_b$ et ${}^1B_a$ pour le système acénique et les configurations ${}^1L_a$ et ${}^1B_a$ pour chaque groupe phényle. Les calculs furent menés en admettant que les plans phényliques étaient rigoureusement *perpendiculaires* au plan du système acénique et en suivant une méthode mise au point par deux d'entre nous ([4]). Le tableau II rassemble les valeurs $\Delta\tilde{\nu}_{dé}$ obtenues pour *cette contribution* à l'effet bathochrome de la délocalisation de l'énergie dans le cas des dérivés de l'anthracène.

TABLEAU II.

Position du (ou des) groupes phényle.	$\Delta\tilde{\nu}_{dé}$ (cm^{-1}).	$\Delta\tilde{\nu}_{observé}$ (cm^{-1}).
1	— 365	— 500
9	— 1 290	— 600
1, 4, 9 et 10	— 2 975	— 3 000
1, 4, 5, 8, 9 et 10	— 3 265	— 5 300

La délocalisation de l'énergie des états excités semble donc bien représenter la cause essentielle des effets bathochromes étudiés. Nous devons cependant ajouter que la méthode de calcul conduit à des $\Delta\tilde{\nu}_{dé}$ légèrement exagérés. Nous notons, de plus, que si la délocalisation de l'énergie suffit à expliquer la persistance des effets bathochromes chez les périphénylacènes, elle ne suffit pas à rendre compte du renforcement $\delta\tilde{\nu}$. La délocalisation de l'énergie ne peut, sans doute, à elle seule rendre compte de la totalité des phénomènes observés.

Les effets stériques doivent apporter leur contribution. Dans le cas des dérivés péri les répulsions entre les groupes phényles pourraient entraîner un gauchissement du plan acénique. L'angle dièdre θ pourrait alors ne plus être droit; *la délocalisation électronique* entre phényles et acène redeviendrait possible et se superposant à la délocalisation énergitique pourrait expliquer l'origine de l'incrément péri.

Avant de poursuivre l'analyse théorique du phénomène de nouvelles données expérimentales nous paraissent nécessaires. Il serait notamment souhaitable de connaître les positions précises des noyaux atomiques d'un composé tel que la tétraphénylnaphtalène. Ces recherches ont été en partie subventionnées par le « Schweiz Nationalfonds » Bern (Projekt Nr. 2767).

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) R. G. DOURIS, *Ann. Chim.*, (13), 4, 1959, p. 479; C. DUFRAISSE et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1507 et 5447.
(2) H. H. JAFFÉ et O. CHALVET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1561.
(3) *Voir* par exemple : H. C. LONGUET-HIGGINS et J. N. MURRELL, *Proc. Phys. Soc.* (London), A, 68, 1955, p. 601; *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2552.
(4) P. A. STRAUB et E. HEILBRONNER, *Theor. Chim. Acta* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Polytechnique Fédérale, Zürich et Centre de Mécanique ondulatoire appliquée*, 23, *rue du Maroc, Paris*, 19e.)

ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à l'étude de diodes formées de deux couches métalliques séparées par une pellicule isolante.* Note (*) de MM. **Alain Cachard, Jean Roger, Robert Uzan, Guy Mesnard** et **Georges Déjardin**, Correspondant de l'Académie.

On a étudié, sur des diodes du type $Al-Al_2O_3-Au$, l'évolution des caractéristiques courant-tension au cours de la transformation progressive provoquée par le passage d'un courant relativement intense. Les modifications observées peuvent s'interpréter en supposant qu'il se forme dans le diélectrique des « centres » susceptibles de s'ioniser sous l'influence du champ et d'être ensuite neutralisés par des électrons se déplaçant à travers l'oxyde.

La traversée par un courant d'une couche mince isolante séparant deux électrodes métalliques a déjà fait l'objet de nombreuses investigations ([1]). En vue d'obtenir des précisions sur certains aspects du phénomène, on a expérimenté sur des diodes du type $Al-Al_2O_3-Au$ résultant de la superposition des trois constituants sur une lamelle de verre. Les couches métalliques sont formées par évaporation thermique dans un bon vide; l'épaisseur, qui est de l'ordre de 1000 Å pour l'aluminium très pur, est inférieure à 200 Å pour l'or réparti sur trois bandes relativement étroites perpendiculaires au grand axe du dépôt rectangulaire d'aluminium; celui-ci a été oxydé superficiellement au préalable, sous une épaisseur d'environ 100 Å, par chauffage à 200°C en présence d'oxygène; chaque lamelle supporte ainsi trois diodes identiques.

On a tracé les courbes (I, V) représentant les variations, avec la tension appliquée aux électrodes, du courant traversant la pellicule isolante, en procédant à un relevé point par point ou en ayant recours à un dispositif automatique (générateur TBF et enregistreur XY). Avec des diodes fraîchement préparées, n'ayant encore subi aucun traitement, la résistance apparente est importante et les variations sont réversibles. Comme le montre la figure 1, l'allure des caractéristiques ne dépend pas de la polarité. Si la tension reste faible (par exemple, inférieure à 100 mV), la courbe s'écarte très peu d'une droite, mais elle s'élève ensuite de plus en plus rapidement et finit par prendre un caractère exponentiel (log I/V^2 décroissant linéairement en fonction de $1/V$). Il s'agit donc essentiellement de l'effet tunnel normal. Conformément à certaines considérations théotiques ([2]), on a constaté que le redressement correspondant à l'écart des deux courbes de la figure 1 change parfois de sens (le courant le plus intense étant obtenu pour la polarité Al^-Au^+ aux basses tensions, par exemple jusqu'à 0,8 V, et pour la polarité inverse aux tensions plus élevées). Les résultats expérimentaux relatifs à l'influence de la température sont en bon accord avec la formule $I_T = I_0 + \alpha T^2$ ([3]); le passage de la température ordinaire à celle de l'azote liquide entraîne une diminution de I

voisine de 15 %. La plupart des observations ont été effectuées sur des diodes placées dans le vide (10^{-8} torr). L'introduction d'un gaz (N_2 ou O_2) dans l'enceinte produit une baisse de l'intensité du courant et, si la pression n'est pas trop faible (la limite étant de l'ordre de 10^{-1} torr), une modification permanente des propriétés de la diode, ce qui paraît être en liaison avec la structure plus ou moins lacunaire de la couche d'or et la porosité de la pellicule d'alumine.

Pour réaliser une cathode à effet tunnel, c'est-à-dire pour obtenir une émission électronique appréciable dans le vide, il est évidemment nécessaire de faire passer un courant relativement intense dans la couche isolante.

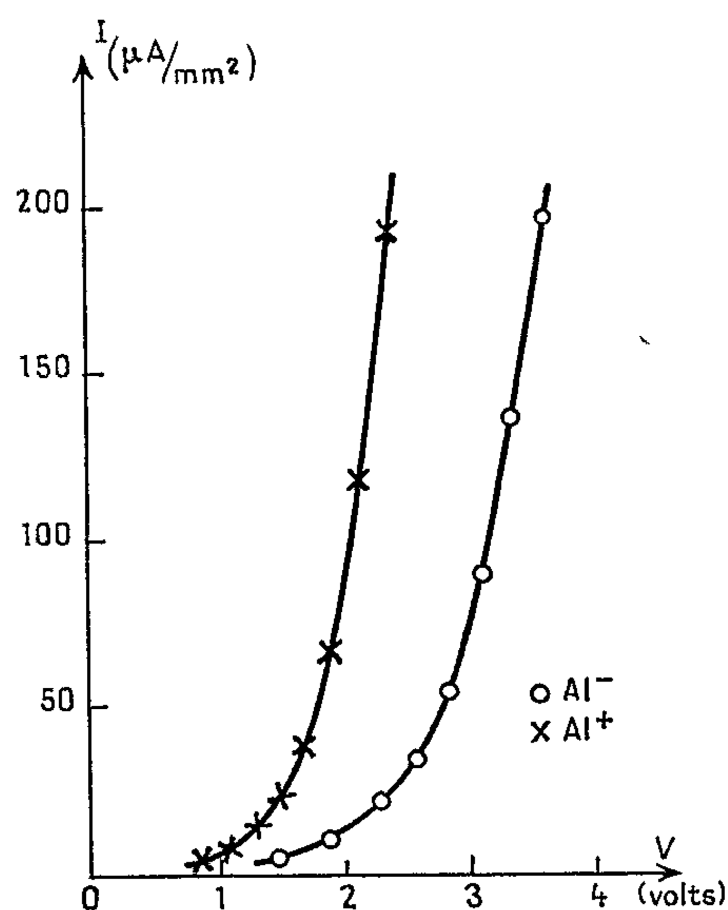


Fig. 1.

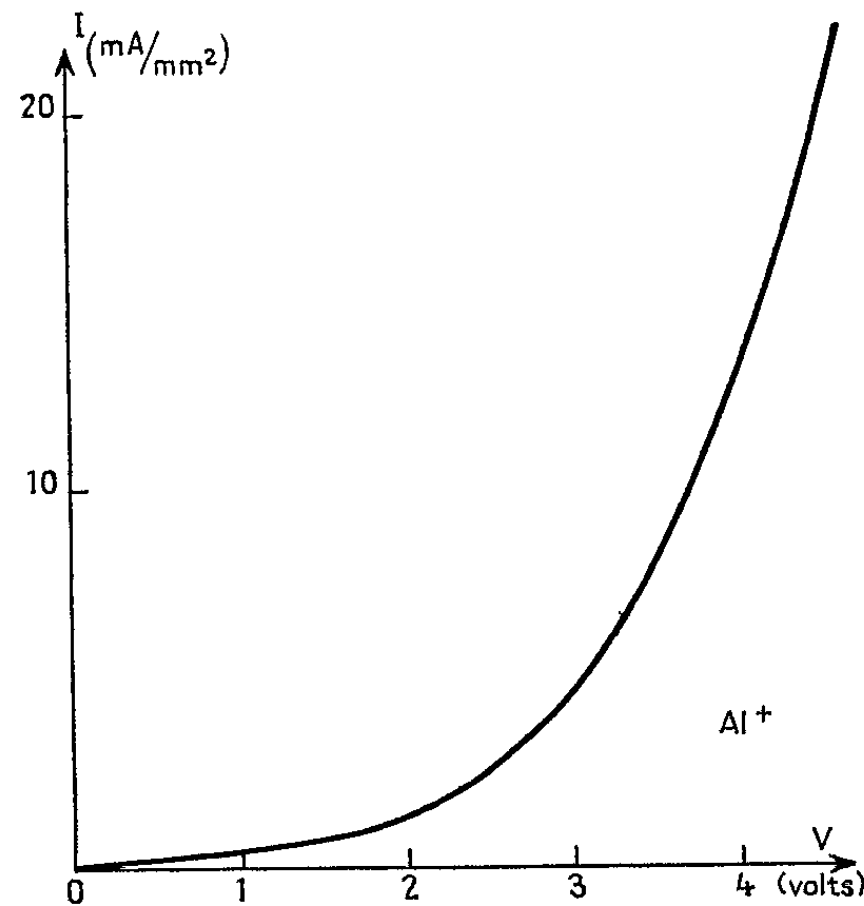


Fig. 2.

L'expérience montre que celle-ci subit alors une transformation progressive irréversible aboutissant à un état qui dépend de la valeur et de la durée d'application de la tension supportée par la diode. La couche d'oxyde devient ainsi moins isolante aux basses tensions et l'aspect des courbes (I, V) est modifié. Lorsque la transformation est suffisamment avancée, on obtient, comme on l'a déjà signalé [4], avec les deux polarités « directe » ($Al^- Au^+$) et « inverse » ($Al^+ Au^-$), des courbes d'une forme telle que, dans un certain domaine de tensions, la résistance dV/dI est négative. Les résultats exposés ci-dessous se rapportent à un état *intermédiaire*.

Les caractéristiques ont été relevées à tension croissante, puis décroissante, et à très basse fréquence, le plus souvent 0,04 c/s (soit 25 s pour le tracé complet). Les courbes des figures 2 et 3 correspondent aux polarités « inverse » et « directe ». Si l'aluminium est positif par rapport à l'or, les variations sont encore sensiblement réversibles. Il n'en est pas de même avec l'autre polarité qui permet en outre de faire apparaître, dans

les deux sens, des portions de courbes où dV/dI est négatif (les maximums et les minimums de I sont observés pour des valeurs différentes de la tension, suivant que celle-ci augmente ou diminue). Les caractéristiques de ce genre ne sont pas obtenues immédiatement, mais après un certain nombre de cycles décrits avec la polarité directe, comme le montre la figure 4; le maximum s'accuse de plus en plus et, à mesure que l'intensité correspondante augmente, se déplace légèrement vers les tensions élevées. L'effet résultant de l'évolution précédente se dissipe rapidement si, partant d'une caractéristique analogue à celle de la figure 3, on poursuit l'expérience en inversant la polarité, ce qui conduit aux courbes de la figure 5.

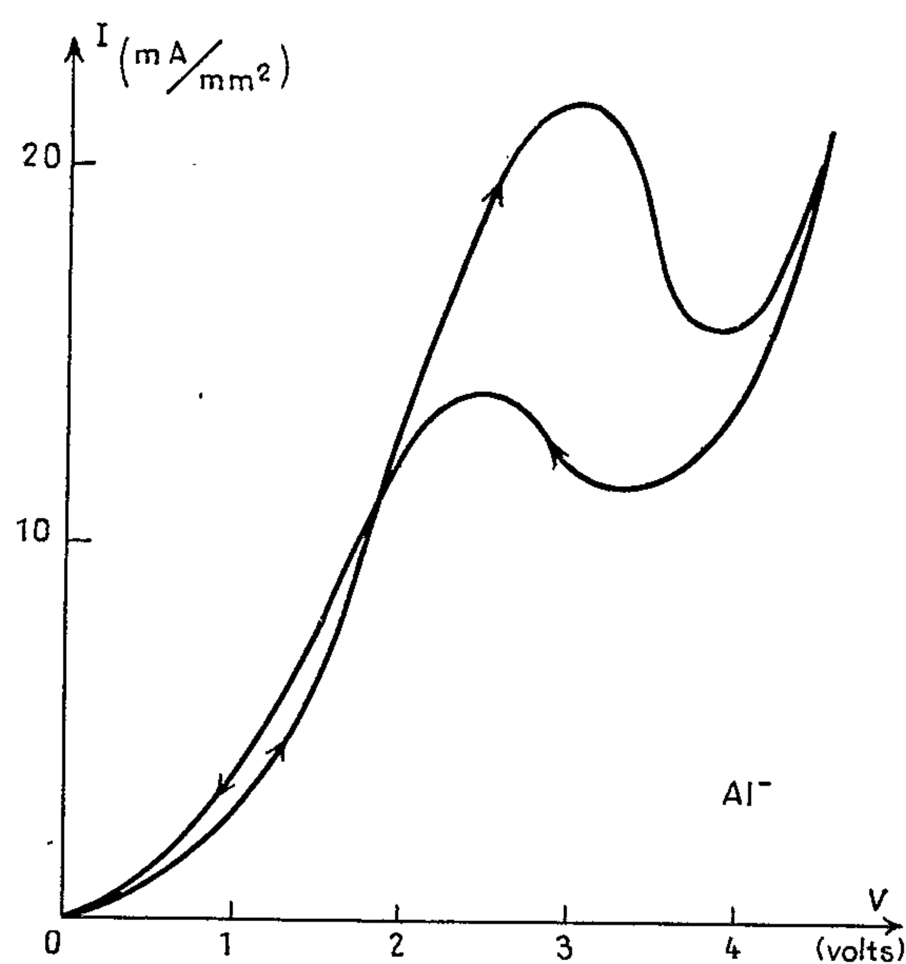


Fig. 3.

Les portions terminales des caractéristiques « directe » (*fig.* 3) et « inverse » (*fig.* 2) ont la même forme; en outre, les intensités du courant sont peu différentes.

L'allure générale des courbes reste la même quand on fait varier la fréquence de 0,04 à 0,5 c/s, mais la portion où se manifeste, avec la polarité directe, la résistance négative est plus développée aux fréquences les plus basses. Elle disparaît à peu près complètement si l'on opère en présence d'azote ou d'oxygène, et il n'est pas possible de la retrouver après avoir refait le vide. L'évolution provoquant l'apparition et le développement de la portion considérée (*fig.* 4) est un peu accélérée par une élévation de la température, qui n'affecte guère le courant obtenu avec la polarité inverse.

La transformation irréversible de la couche isolante peut s'expliquer en admettant avec Hickmott ([4]) que des « défauts », vraisemblablement dus à des inclusions étrangères, apparaissent dans le diélectrique au cours de l'échauffement résultant du passage d'un courant relativement intense.

Ces « centres » seraient capables de libérer ou de capturer des électrons : ils pourraient s'ioniser sous l'influence du champ et être ensuite neutralisés par des électrons se déplaçant à travers l'isolant. Les deux mécanismes feraient varier la densité des centres ionisés dont la présence entraînerait, pour la barrière de potentiel, des modifications locales telles que des électrons la franchiraient plus aisément. L'expérience montre effectivement que la transformation considérée se traduit notamment par un accroissement de l'intensité du courant correspondant à des tensions suffisamment basses (*fig.* 1, 2 et 3). L'augmentation est même si importante, surtout avec la polarité directe, qu'il est permis de supposer que les centres pourraient se comporter comme des « relais » dans la traversée de la pellicule isolante (on devrait alors envisager, par exemple, le dépla-

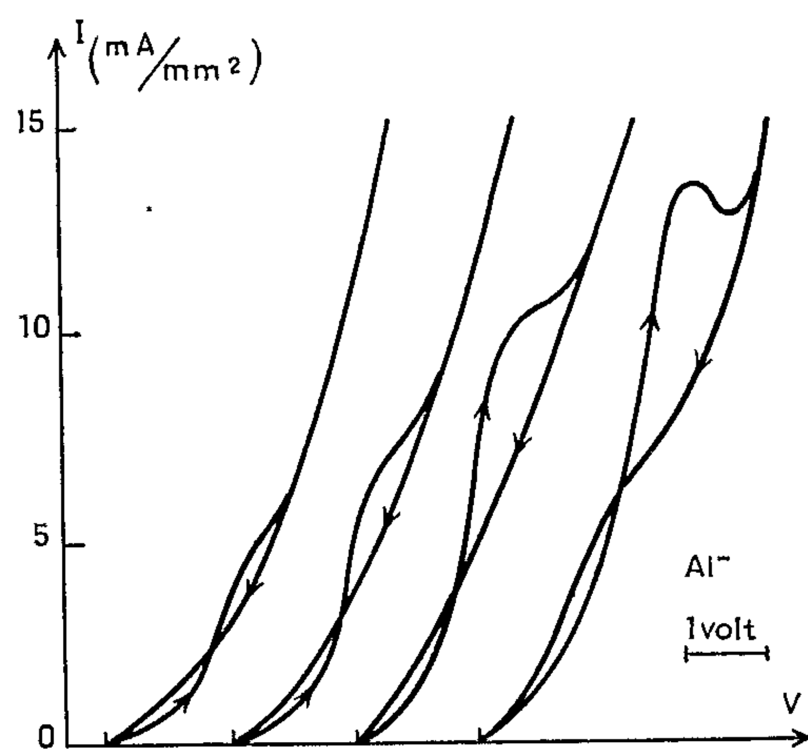


Fig. 4.

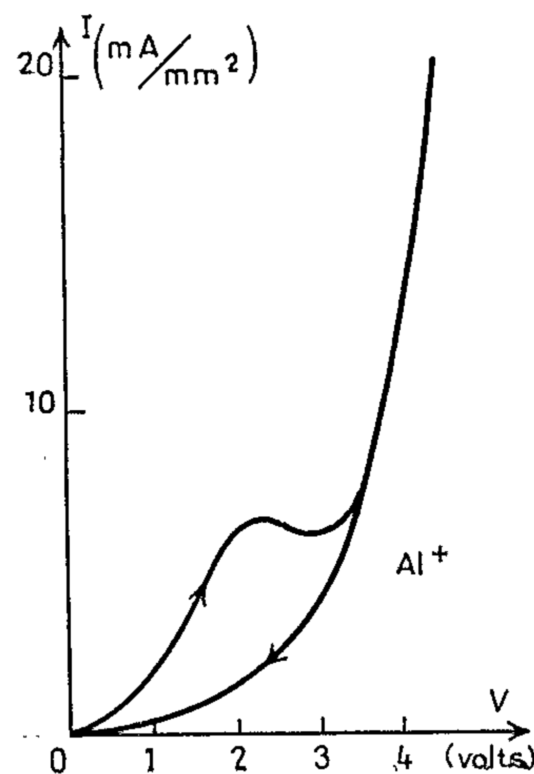


Fig. 5.

cement d'un électron, par effet tunnel, de l'électrode négative à un centre positif). Ces hypothèses sont compatibles avec la faible influence de la température sur les phénomènes observés.

Lorsque la pellicule isolante n'a pas été soumise à un traitement préalable trop poussé, on peut imaginer que les centres sont plus abondants près de la couche d'or, par suite de la diffusion de ce métal dans la portion contiguë du diélectrique sous-jacent ([4]). Si l'on considère alors, dans le cas de la polarité directe, la caractéristique relevée à tension croissante, l'effet de l'ionisation des centres serait d'abord prédominant. Comme l'intensité du courant augmente plus vite que celle du champ, la neutralisation des centres ionisés deviendrait de plus en plus importante et l'on conçoit qu'elle puisse donner naissance à la sinuosité de la courbe (résistance négative) précédant la remontée terminale. D'après les résultats expérimentaux, on obtient ensuite, à tension décroissante, pour les mêmes valeurs de V, des intensités I un peu plus faibles; l'effet de la neutrali-

sation continuerait donc à se faire sentir. Mais on atteint la région où le rôle de l'ionisation redeviendrait prépondérant, ce qui permet d'interpréter l'apparition d'une sinuosité de la courbe qui, pour les basses tensions, se trouve un peu au-dessus du tracé à tension croissante. L'inertie des deux mécanismes, suggérée par les observations, explique qu'il soit possible d'obtenir, d'une expérience à l'autre, des caractéristiques assez différentes, dont les sinuosités sont plus ou moins développées.

Avec la polarité inverse, la contribution de l'ionisation doit être atténuée en raison de la distribution dissymétrique des centres suivant l'épaisseur du diélectrique. De nombreux électrons libérés au voisinage de la couche d'or, dans la région où les « défauts » sont plus nombreux, seraient capturés par des centres ionisés bien avant d'atteindre l'électrode d'aluminium plus éloignée. Une sorte d'équilibre, limitant le nombre des centres ionisés, s'établirait ainsi entre les effets opposés des deux mécanismes et, conformément à l'expérience, les variations du courant avec la tension seraient alors réversibles. Si la tension inverse est appliquée après avoir fait fonctionner la diode en polarité directe, le nombre des centres ionisés reprendrait rapidement la valeur correspondant à l'équilibre précédent.

Une transformation plus complète de la couche isolante, résultant d'un traitement assez brutal ou suffisamment prolongé, aurait pour conséquence une distribution à peu près uniforme des centres. Dans ces conditions, le changement de polarité ne modifierait pas l'aspect des caractéristiques (I, V) et laisserait subsister les portions de courbes où la résistance dV/dI devient négative.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) *Cf.* notamment : R. E. Collins et L. W. Davies, *Solid-State Electronics*, 7, 1964, p. 445; D. V. Zernov et N. L. Yasnopol'skiy, *Radio Engineering and Electronic Physics* (*Radiotekhnika i Elektronika*), 9, 1964, p. 1583; W. Feist, *I. E. E. E. Spectrum*, 1, n° 12, 1964, p. 57.

(2) J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 1793 et 2581; F. Forlani et N. Minnaja, *Nuovo Cimento*, 31, 1964, p. 1246.

(3) C. K. Chow, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 2918.

(4) T. W. Hickmott, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 1569; 35, 1964, p. 2118 et 2679; 36, 1965, p. 1885.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Lyon,*
Laboratoire d'émission électronique,
43, *boulevard du* 11-*novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône*
et *Laboratoire d'Électronique et de Physique du Solide,*
18, *quai Claude-Bernard, Lyon,* 7e, *Rhône.*)

ULTRASONS. — *Détermination du diamètre maximal des bulles pulsantes sous l'effet d'un rayonnement ultrasonore.* Note (*) de MM. **Maurice Degrois, Pietro Baldo** et **Berdj Badilian**, présentée par M. René Lucas.

En partant de l'équation d'équilibre statique d'une bulle de gaz, nous montrons qu'au sein d'un liquide soumis au rayonnement ultrasonore, il ne peut y avoir de bulles en résonance du fait que le diamètre maximal d'équilibre statique de la bulle pulsante se trouve toujours très inférieur au diamètre de résonance.

Introduction. — Dans un liquide soumis à un rayonnement ultrasonore le phénomène de cavitation de gaz peut apparaître et se développer si certaines conditions expérimentales sont satisfaites : fréquence, pression, énergie, etc. A ce moment, de nombreuses bulles visibles, microscopiques et submicroscopiques, remplies en majeure partie de gaz, vibrent sous l'effet du rayonnement. Au cours de ces vibrations, le diamètre des bulles augmente lentement car le phénomène de diffusion du gaz entre bulle et liquide n'est pas entièrement réversible au cours d'un cycle de la pression ultrasonore dans le liquide. Ces bulles s'élèvent alors lentement dans le liquide jusqu'à leur libération à la surface produisant ainsi le dégazage du liquide. Un palier de dégazage est cependant rapidement atteint car un regazage du liquide est produit par l'intermédiaire du geyser de surface. Un taux constant de gaz dans le liquide, permet ainsi d'obtenir pour des conditions expérimentales fixées, une valeur de cavitation constante en première approximation.

Détermination des caractéristiques des bulles. — La vitesse de diffusion du gaz restant relativement faible, il faut un grand nombre de cycles de pression ultrasonore dans le liquide pour que la bulle atteigne au repos un rayon donné. Dans ces conditions nous posons que la quantité de gaz dans la bulle reste constante au cours d'un cycle, ainsi qu'en première approximation la température, et nous déterminons les caractéristiques de la bulle pulsante en partant de l'équation d'équilibre statique d'une bulle supposée sphérique. Cette équation est

$$p_g + p_v = \frac{2A}{r} + p_e, \tag{1}$$

où :

p_g est la pression partielle du gaz dans la bulle;

p_v, la pression partielle de la vapeur;

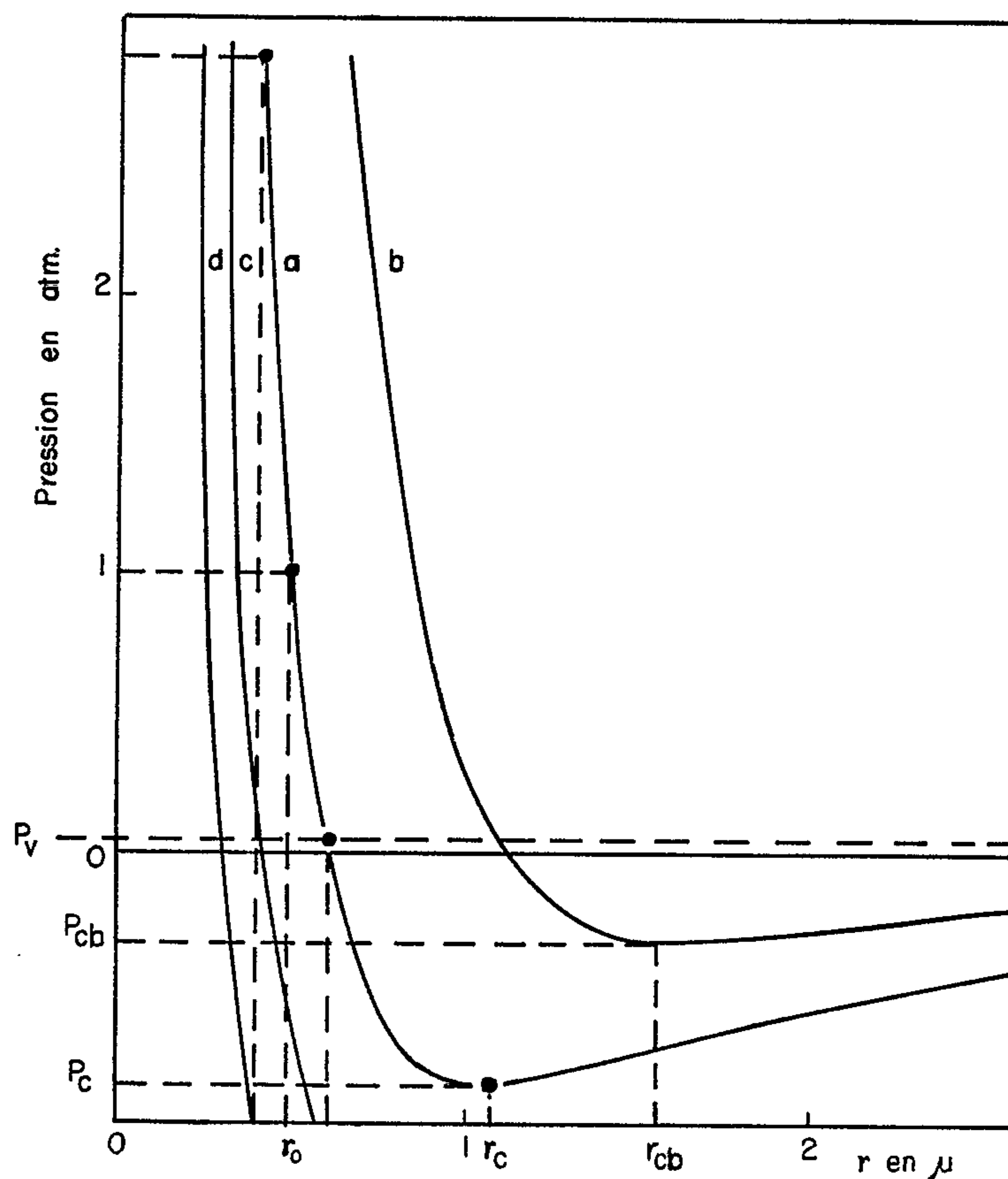
A, la tension superficielle du liquide;

p_e, la pression extérieure dans le liquide;

r, le rayon de la bulle.

Si le gaz est supposé suivre la loi de Mariotte, la relation (1) s'écrit

$$p_e = \frac{K}{r^3} - \frac{2A}{r} + p_v, \tag{2}$$



Variation de la pression d'équilibre des bulles de gaz en fonction de leur rayon.

a. Courbe des rayons limites d'équilibre pour la dépression de — 1,85 atm dans le liquide, pour la puissance P_p de passage de la cavitation de gaz à la cavitation de vapeur.

b. Courbe d'équilibre d'une bulle pour une dépression inférieure à p_v. Cette bulle n'est pas en équilibre pour la puissance P_p précédente.

c. *d*..., courbes possibles d'équilibre pour la dépression de — 1,85 atm dans le liquide.

en posant

$$K = \frac{3m}{4\pi M} R.T.,$$

où :

m est la masse de gaz dans la bulle;

M est la masse moléculaire.

Dans cette équation, $p_e = f(r)$, $r \to 0$ pour $p_e \to +\infty$, et $r \to +\infty$ pour $p_e \to p_v$. La dérivée

$$\frac{dp_e}{dr} = \frac{-3K}{r^4} + \frac{2A}{r^2}$$

s'annule pour la valeur

$$r_c = \sqrt{\frac{3K}{2A}} \tag{3}$$

qui est appelée le rayon critique de la bulle. En effet, au-delà de ce rayon maximal, la bulle n'est plus en équilibre (elle n'est plus pulsante). Ce cas se produit si la pression dans le liquide est inférieure à la pression critique

$$p_c = p_v - \frac{4A}{3r_c}, \tag{4}$$

obtenue en portant la valeur de r_c dans l'équation (2). Mais, au moment du passage à la cavitation de vapeur, la valeur de p_c est connue :

$$p_c = p_0 - \Delta p = p_0 - \sqrt{2\rho IV}, \tag{5}$$

où :

p_0, est la pression au-dessus du liquide (pression atmosphérique);

Δp, la pression acoustique dans le liquide;

ρ, la masse spécifique du liquide;

V, la vitesse du son dans le milieu;

I, la densité de puissance qui est alors déterminée.

Par conséquent en partant de la relation (4), nous pouvons calculer r_c correspondant à p_c, puis ensuite K d'après la relation (3). Ainsi, pour différentes pressions extérieures considérées : pression atmosphérique, pression extérieure maximale dans le liquide, etc., nous pouvons déterminer, à l'aide de la relation (2), les rayons correspondants et tracer les courbes d'équilibre (*fig.*). Sur cette figure, la courbe (*a*) représente la variation de la pression d'équilibre des bulles de gaz en fonction de leur rayon au seuil du passage de la cavitation de gaz à la cavitation de vapeur. Les courbes à gauche de (*a*) correspondent aux bulles pulsantes dont la masse de gaz est plus faible. Ces bulles restent pulsantes puisque leur pression critique n'est pas atteinte. A titre d'exemple nous donnerons quelques valeurs : dans les conditions expérimentales déjà précisées antérieurement [(1), (2)] : fréquence 1 MHz, solution de KI à 50 % de volume 60 cm^3, à la température de 35°C, la densité de puissance ultrasonore mesurée au moment du passage de la cavitation de gaz à la cavitation de vapeur était : $I_1 = 0{,}84$ W/cm^2. Cette valeur conduisait alors, en appliquant la relation $\Delta p = \pm\sqrt{2\rho I_1 V}$, à une dépression dans le liquide de $-1{,}85$ atm. Partant de ces données et des relations (4) et (5), nous calculons que p_c est de $-0{,}85$ atm et r_c de $1{,}05 \cdot 10^{-4}$ cm (courbe *a*).

Calcul du rayon de résonance des bulles. — Le rayon de résonance des bulles correspondant à la pulsation ω de la pression du champ ultra-

sonore est donné en première approximation par la formule de Minnaert ([3])

$$r_r = \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{3\gamma p_0}{\rho}}. \qquad (6)$$

Si la bulle est assez petite on peut faire intervenir sa tension superficielle et l'on obtient dans ce cas la formule de Smith ([4])

$$r_r = \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{3\gamma\left(p_0 + \frac{2A}{r}\right)}{\rho}}, \qquad (7)$$

où γ est le rapport des chaleurs spécifiques.

Dans les conditions expérimentales précédentes : fréquence 1 MHz; solution aqueuse de KI à 50 % ($\rho = 1{,}36$); air ($\gamma = 1{,}41$), nous obtenons respectivement d'après les relations (6) et (7),

$$r_r = 2{,}8.10^{-4}\ \text{cm} \qquad \text{et} \qquad r_r = 3{,}3.10^{-4}\ \text{cm}.$$

A l'aide des relations (2), (3), (4), nous calculons que le rayon critique à la résonance est $r_{rc} = 7{,}4.10^{-4}$ cm et que la pression critique à la résonance est $p_{rc} = -0{,}086$ atm.

Conclusion. — Au moment du passage de la cavitation de gaz à la cavitation de vapeur, le rayon maximal des bulles pulsantes étant de $1{,}05.10^{-4}$cm, c'est-à-dire bien inférieur à celui des bulles résonnantes, on conclut que l'existence de bulles en résonance ne peut être envisagée.

La présence de bulles résonnantes ne peut être possible que pour de très faibles pressions ultrasonores dans le liquide, sensiblement égales à la dépression d'une atmosphère ($I \leq 0{,}25$ W/cm^2 environ : c'est pratiquement le seuil d'apparition de la cavitation de gaz). Ce résultat est d'ailleurs confirmé par celui de Meyer et Kuttruff ([5]) qui ont observé que les bulles produisant la luminescence ne sont pas en résonance. A la fréquence de 2 500 Hz, ces auteurs constatent en effet que le diamètre de ces bulles ne dépasse jamais 0,2 mm, tandis que le diamètre de résonance est 2,5 mm, c'est-à-dire plus de dix fois supérieur. Il est bien évident que les bulles qui produisent la plus grande luminescence sont celles dont la variation de rayon est maximale au cours d'un cycle de pression; ce seront donc les bulles pulsantes dont le rayon maximal limite a été calculé précédemment à 1,05 μ. Ces résultats semblent donc réfuter les théories thermiques de la sonoluminescence et des effets chimiques.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) M. Degrois et B. Badilian, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 231.
([2]) M. Degrois et B. Badilian, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 837.
([3]) M. Minnaert, *Phil. Mag.*, 16, 1933, p. 235-248.
([4]) D. Smith, *Phil. Mag.*, 19, 1935, p. 1147-1151.
([5]) E. Meyer et H. Kuttruff, *Z. angew. Phys.*, 11, 1959, p. 325-333.

(*Laboratoire de Biochimie et Physicochimie des Céréales et de leurs dérivés, I. N. R. A., C. E. R. D. I. A., Massy, Essonne.*)

MAGNÉTISME. — *Effets des tractions sur l'aimantation de quelques aciers.* Note (*) de MM. **Lucien Brugel** et **Guy Rimet**, transmise par M. Louis Néel.

Ce travail complète une Note précédente ([1]), et montre que le schéma des parois offre une explication simple des effets magnétiques produits par les contraintes mécaniques, dans le domaine de Rayleigh, quels que soient les ordres de grandeurs relatifs des champs et des contraintes.

Les variations d'aimantation d'un corps ferromagnétique, produites par l'application de champs et de contraintes, peuvent s'interpréter de façon satisfaisante dans le domaine de Rayleigh, quand les contraintes appliquées sont faibles ([1]). On utilise pour cela un schéma d'hystérésis tenant compte de l'orientation aléatoire des cristallites dans l'espace ([2])

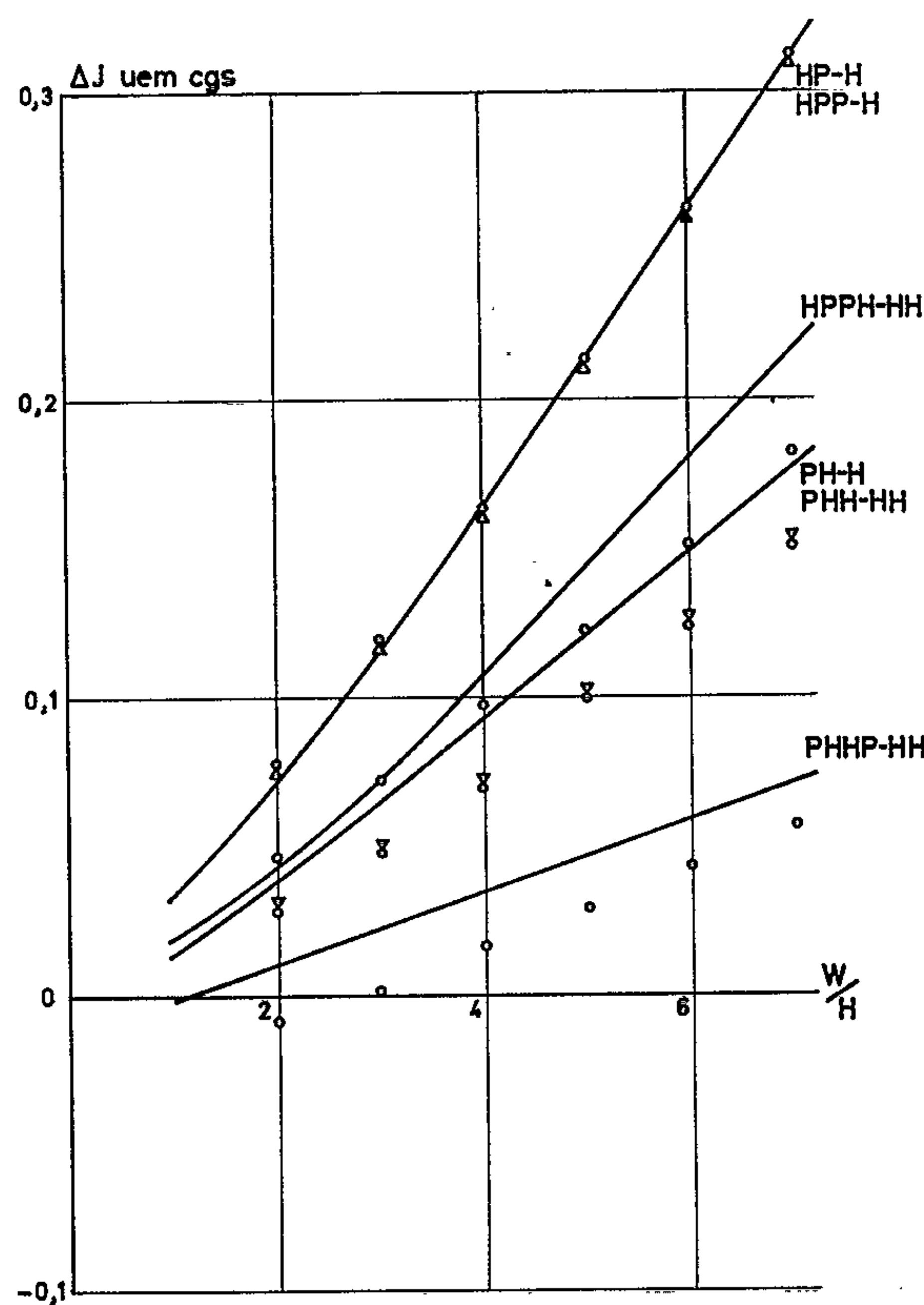


Fig. 1. — H = 0,5 Oe; W (Oe) = 2,8 σ (kg/mm²).

et l'on assimile les contraintes à des champs magnétiques fictifs, agissant uniquement sur les parois à 90° ([3]).

Lorsque les contraintes appliquées sont plus importantes, les expressions donnant la valeur de l'effet global sont moins simples. En effet, selon les orientations respectives des aimantations spontanées, du champ magnétique appliqué et de la contrainte, le champ fictif équivalent pour

une paroi donnée peut être, soit supérieur, soit inférieur à une valeur critique pour laquelle la forme des équations de Rayleigh change.

On peut cependant exprimer analytiquement ([4]) les variations d'aimantation en introduisant les trois fonctions auxiliaires F_1, F_2, F_3 définies par

$$F_1 = \frac{2}{\pi}\left[\text{Arc}\cos p + \frac{p}{3}(1-p^2)^{\frac{1}{2}}(2p^2-5)\right],$$

$$F_2 = (1-p^2)^{\frac{5}{2}},$$

$$F_3 = \frac{2}{\pi}\left[\text{Arc}\cos p + \frac{p}{3}(1-p^2)^{\frac{1}{2}}(2p^2-3)(4p^2-1)\right],$$

p est un paramètre égal à W_c/W, où $W = 3\lambda_s\sigma/J_s\sqrt{2}$ représente le champ maximal équivalent à la contrainte σ (λ_s, magnétostriction; J_s, aimantation spontanée) et W_c le champ critique dépendant de façon simple du champ magnétique appliqué H.

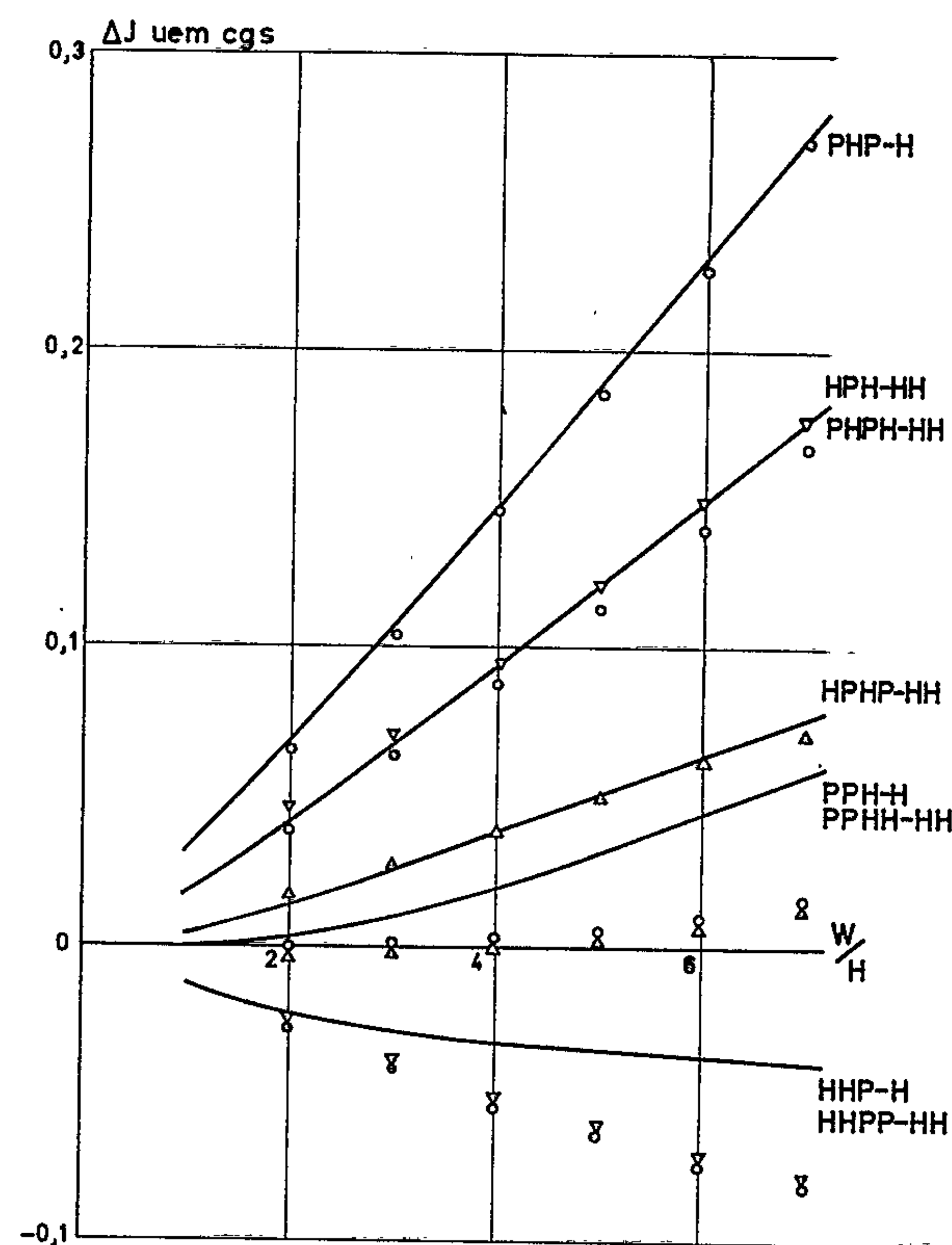


Fig. 2. — H = 0,5 Oe; W (Oe) = 2,8 σ (kg/mm²).

Pour définir les différents processus opératoires, nous utilisons des suites de majuscules H et P placées dans l'ordre des opérations successives, application ou suppression, l'état initial étant toujours défini par une désaimantation (dans un champ magnétique alternatif décroissant jusqu'à zéro) sous champ nul et contrainte nulle.

Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau ci-dessous, pour les cas où la contrainte est supérieure à la valeur critique. La différence

entre l'effet de la traction et l'effet normal (aimantation sous champ H, ou rémanente HH) est représentée par ΔJ. 2β désigne la surface relative des parois à 90°; b est le coefficient microscopique du terme en H^2 de la première loi de Rayleigh ($J = aH + bH^2$); il est quatre fois plus grand [(2), (4)], que le coefficient macroscopique R ($J = \chi H + RH^2$).

Processus.	$\frac{\Delta J}{\beta b}$.	Contrainte critique W_c.
HP – H; HPP – HH	$\frac{8HW}{15\pi}(1+F_2)+\frac{W^2}{48}(1-F_3)-\frac{H^2}{2}F_1$	$2H$
PPH – H; PPHH – HH	$\frac{4HW}{15\pi}F_2-\frac{H^2}{4}F_1$	H
PH – H; PHH – HH	$\frac{8HW}{15\pi}F_2+\frac{W^2}{12}(1-F_3)-\frac{H^2}{8}F_1$	$\frac{H}{2}$
PHP – H; HPHP – HH	$\frac{4HW}{15\pi}F_2+\frac{W^2}{48}(1-F_3)-\frac{H^2}{8}F_1$	H
HHP – HH; HHPP – HH	$-\frac{4HW}{15\pi}(1-F_2)-\frac{H^2}{4}F_1$	H
HPPH – HH	$\frac{4HW}{15\pi}(1+2F_2)+\frac{W^2}{48}(1-F_3)-\frac{H^2}{2}F_1$	$2H$
HPH – HH; PHPH – HH	$\frac{4HW}{15\pi}(1+F_2)+\frac{W^2}{48}(1-F_3)-\frac{H^2}{8}F_1$	H
PHHP – HH	$\frac{4HW}{15\pi}(2F_2-1)+\frac{W^2}{12}(1-F_3)-\frac{H^2}{8}F_1$	$\frac{H}{2}$

L'étude expérimentale a été faite sur un échantillon cylindrique d'acier de 2 mm de diamètre et de 30 cm de long, dont les caractéristiques magnétiques sont les suivantes : $H_c = 9{,}4$ Oe, $\chi = 12$ C. G. S., $R = 1{,}1$ C. G. S.; une traction de 1 kg/mm² correspond à un champ fictif équivalent de 2,8 Oe environ. Les essais ont été effectués sous champ constant ($H = 0{,}5$ Oe) et tractions variables. Les points expérimentaux sont portés, pour les différents processus sur les figures 1 et 2, où sont également tracées en traits continus les courbes de variations théoriques correspondantes. Le paramètre β, de l'ordre de 0,2, est ajusté pour toute cette famille de courbes.

De même que pour les contraintes faibles (1), la concordance est satisfaisante pour la majorité des processus. En particulier, on retrouve l'égalité prévue par le calcul de certains effets correspondants à des processus différents. Le schéma théorique prévoit cependant, dans les processus PPH et PPHH, des variations d'aimantation bien plus importantes que celles que nous avons décelées (pour W inférieur à sept fois le champ appliqué). Pour HHP et HHPP, au contraire, les valeurs mesurées sont nettement supérieures aux valeurs théoriques; ce résultat rejoint les conclusions d'une étude précédente effectuée dans un domaine de contraintes bien plus étendu (5).

Les mêmes essais effectués sur un acier de plus grande dureté magnétique ($H_c = 16{,}4$ Oe) et sur un acier doux ($H_c = 2{,}5$ Oe) ont donné des

résultats très analogues, tant pour les concordances que pour les écarts théorie-expérience.

Il semble donc que le schéma proposé, malgré quelques imperfections, approche suffisamment la réalité physique pour permettre de comprendre, dans le domaine de Rayleigh, les effets magnétiques des contraintes. Soulignons cependant, que si les contraintes deviennent trop importantes ($W > H_c$, c'est-à-dire pratiquement plusieurs kilogramme par millimètre carré) les aimantations sortent nettement du domaine de Rayleigh et les conclusions précédentes ne sont plus valables. Des phénomènes plus complexes s'ajoutent au mécanisme simple que suppose le schéma du champ fictif équivalent. L'allure des courbes représentant les variations d'aimantation, et les ordres de grandeur des effets observés peuvent s'en trouver considérablement modifiés [5].

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) L. Brugel et G. Rimet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 897.
(2) L. Néel, Conférences 3e cycle, Grenoble, 1959.
(3) W. F. Brown Jr, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 147.
(4) L. Brugel et G. Rimet, *J. Phys. Rad.*, à paraître.
(5) L. Brugel et G. Rimet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1196.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Institut Polytechnique, 46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

MAGNÉTISME. — *Temps de relaxation nucléaire spin-spin* T_2 *de l'iode* 127 *dans quatre iodures alcalins.* Note (*) de MM. **Samuel Domngang** et **Jules Wucher**, transmise par M. Louis Néel.

Dans quatre iodures alcalins NaI, KI, RbI et CsI très purs, la méthode de Carr et Purcell conduit entre 20 et 295°K à des temps de relaxation unique T_2 de quelques millisecondes. La variation de T_2 avec la température peut être représentée pour KI au-dessous de 78°K par une relation de la forme $1/T_2 = 125 + 3.10^{-8} T^n$ où n est voisin de 5.

L'iode 127 possède un moment magnétique nucléaire de spin 5/2 et un moment quadrupolaire électrique important. On attribue aux interactions électriques des vibrations cristallines avec ce moment quadrupolaire nucléaire l'origine prépondérante de la relaxation spin-réseau dans les iodures alcalins. Dans KI par exemple [(1), (2)], le temps de relaxation T_1 varie approximativement comme l'inverse du carré de la température, cette loi de variation étant prévue théoriquement pour un processus Raman

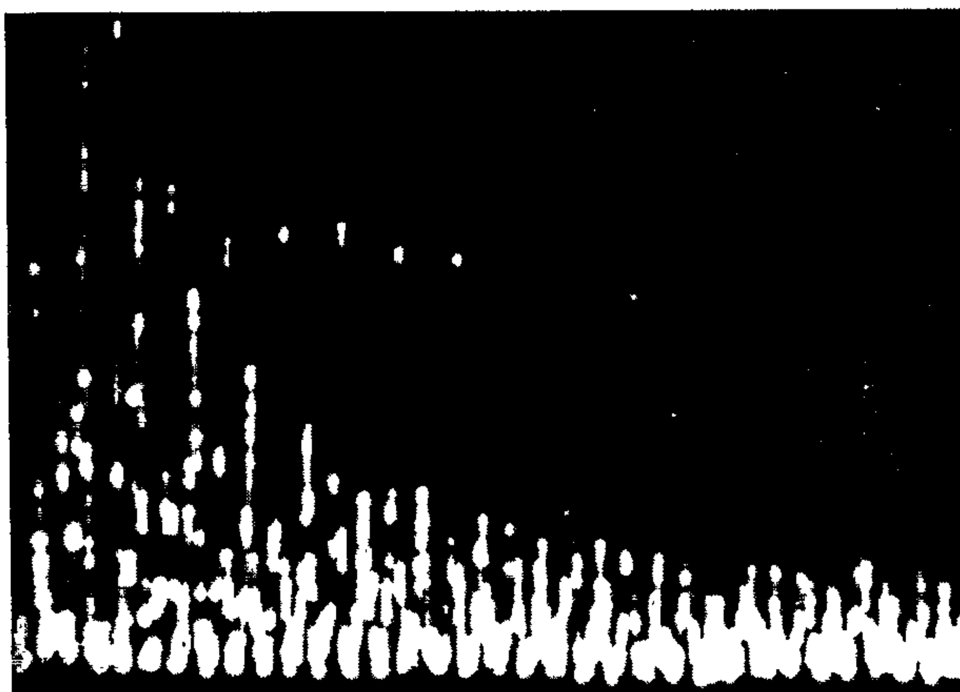


Fig. 1.

phonon-spin-phonon. Cependant, même dans un réseau dont le spectre de vibration est bien connu, les valeurs calculées des temps de relaxation sont souvent trop longues de plusieurs ordres de grandeurs par rapport aux valeurs mesurées.

Nous avons étudié le comportement de l'aimantation nucléaire transversale de l'iode 127 dans NaI, KI, RbI et CsI à diverses températures par la méthode de Carr et Purcell (3). Une première impulsion de 90° amène l'aimantation nucléaire longitudinale dans un plan équatorial et sa décroissance dans le temps est observée à l'aide d'une suite d'impulsions de refocalisation de 180° appliquées à des intervalles de temps réguliers. Le spectromètre à impulsions utilisé ici travaille à une fréquence

voisine de 14 Mc/s, ce qui pour l'iode 127 donne un champ magnétique de résonance voisin de 16 430 Oe.

La figure 1 donne à titre d'exemple la suite des échos de spin obtenue avec l'iodure de césium à la température de l'azote liquide. L'enveloppe

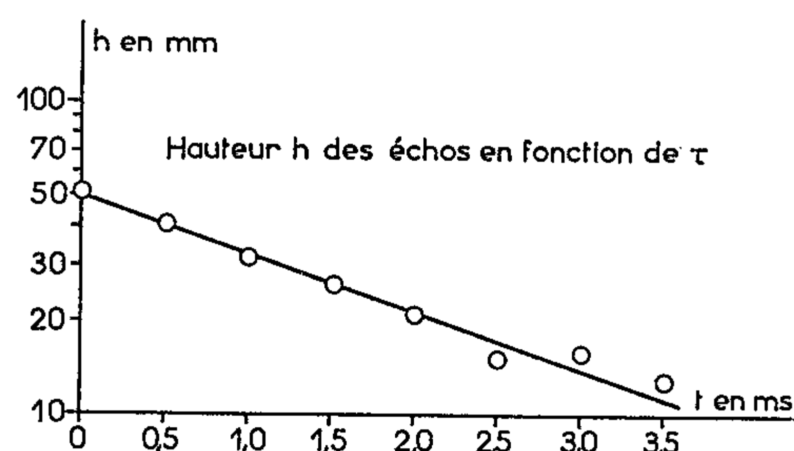


Fig. 2.

de l'amplitude des échos, lorsqu'elle a l'allure d'une décroissance exponentielle, permet une mesure directe du temps de relaxation spin-spin T_2. Dans la figure 2 nous avons porté en coordonnées semi-logarithmiques l'amplitude des échos successifs de la figure 1 en fonction du temps. On voit

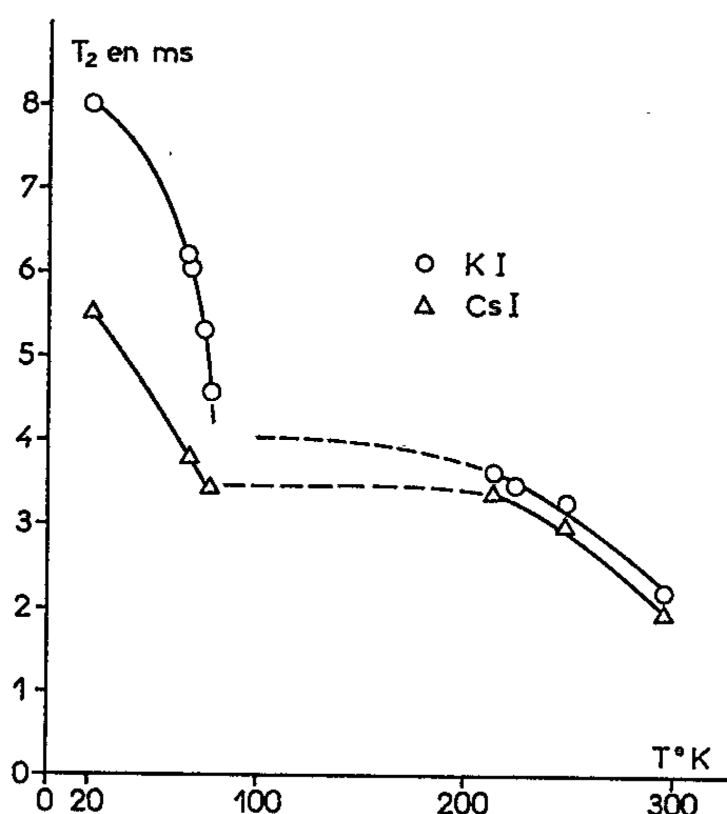


Fig. 3.

que les points ainsi obtenus se placent assez bien sur une droite. L'expérience nous montre donc que, pour les substances en étude ici, la variation de l'aimantation nucléaire transversale $M_\perp$ en fonction du temps *t*, peut être représentée avec une bonne approximation par une décroissance exponentielle $M_\perp = M_0 e^{-t/T_2}$, caractérisée par un temps de relaxation unique T_2. La précision sur nos diverses mesures de T_2 est estimée être de l'ordre de 10 %.

Les quatre iodures alcalins en étude ont un degré de pureté très voisin l'un de l'autre. Le *pourcentage* maximal d'impuretés, pour l'iodure de sodium est le suivant : plomb, 5.10^{-6}; cuivre, 1.10^{-6}; cobalt, 1.10^{-6}; nickel, 1.10^{-6}; zinc, 1.10^{-6}; fer, 5.10^{-6}; aluminium, 1.10^{-6}; manganèse, 1.10^{-6}; thallium, 1.10^{-6}; barium, 5.10^{-4}; strontium, 5.10^{-4}; calcium, 5.10^{-6}; magnésium, 5.10^{-5}; potassium, 5.10^{-4}. Remarquons que les éventuelles impuretés paramagnétiques pouvant diminuer les temps de relaxation mesurés, sont peu nombreuses. On a en effet dans ces cristaux moins de un centre paramagnétique possible (fer, nickel, etc.) pour 10^7 atomes d'iode. Les mesures de T_2 ont été faites aux températures suivantes : 20, 63 à 78, 213 à 248 et 295°K. Les tubes de verre contenant les échantillons sous forme de poudre étaient plongés directement dans des bains d'hydrogène, d'azote ou de chlorure de méthyle au-dessus desquels on faisait varier la pression.

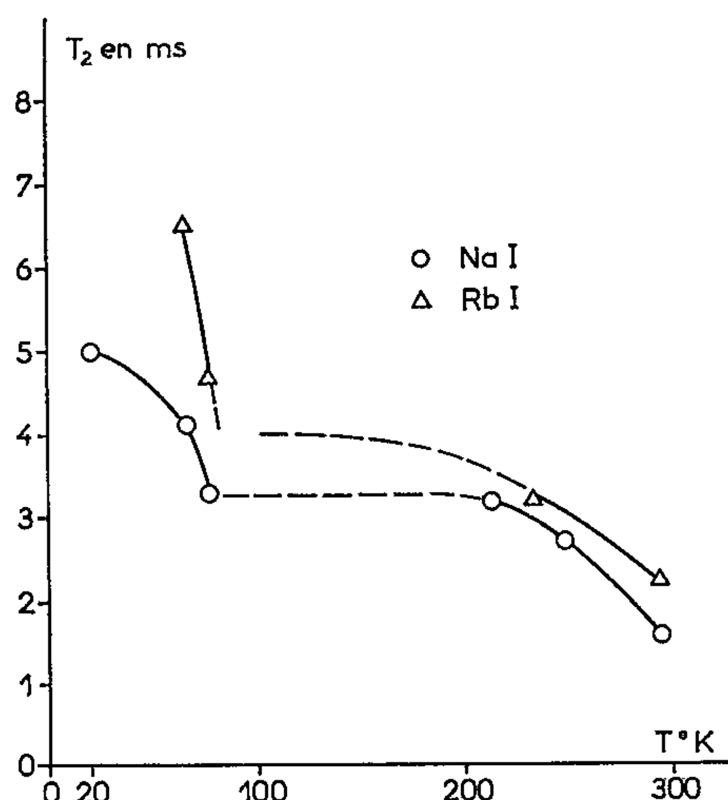


Fig. 4.

Les résultats de nos mesures sont portés dans la figure 3 pour les iodures de potassium et de césium et dans la figure 4 pour les iodures de sodium et de rubidium.

Tous les temps de relaxation T_2 mesurés sont compris entre les valeurs 8 et 1,6 ms. Le fait que la loi de décroissance en temps du signal de précession libre est caractérisée par un T_2 unique nous permet d'affirmer que la courbe de résonance est une courbe de Lorentz avec une demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega = 1/T_2$. Les largeurs de raie calculées à l'aide de cette formule sont comprises entre 120.10^{-3} et 24.10^{-3} Oe. Pour les quatre iodures alcalins en expérience, la variation de T_2 avec la température semble être caractérisée par un palier entre 100 et 200°K encadré par des variations de la forme $1/T_2 = A + aT^n$.

Pour KI par exemple, les valeurs de T_2 mesurées entre 20 et 78°K peuvent être représentées par la relation $1/T_2 = 125 + 3.10^{-8} T^n$ où n

est voisin de 5. Entre 213 et 295°K la relation $1/T_2 = 230 + 10^{-10} T^5$ est compatible avec les valeurs expérimentales trouvées dans KI.

Pour mieux préciser les coefficients A, *a* et *n* des relations ci-dessus, des mesures dans des intervalles de température plus étendus sont encore nécessaires.

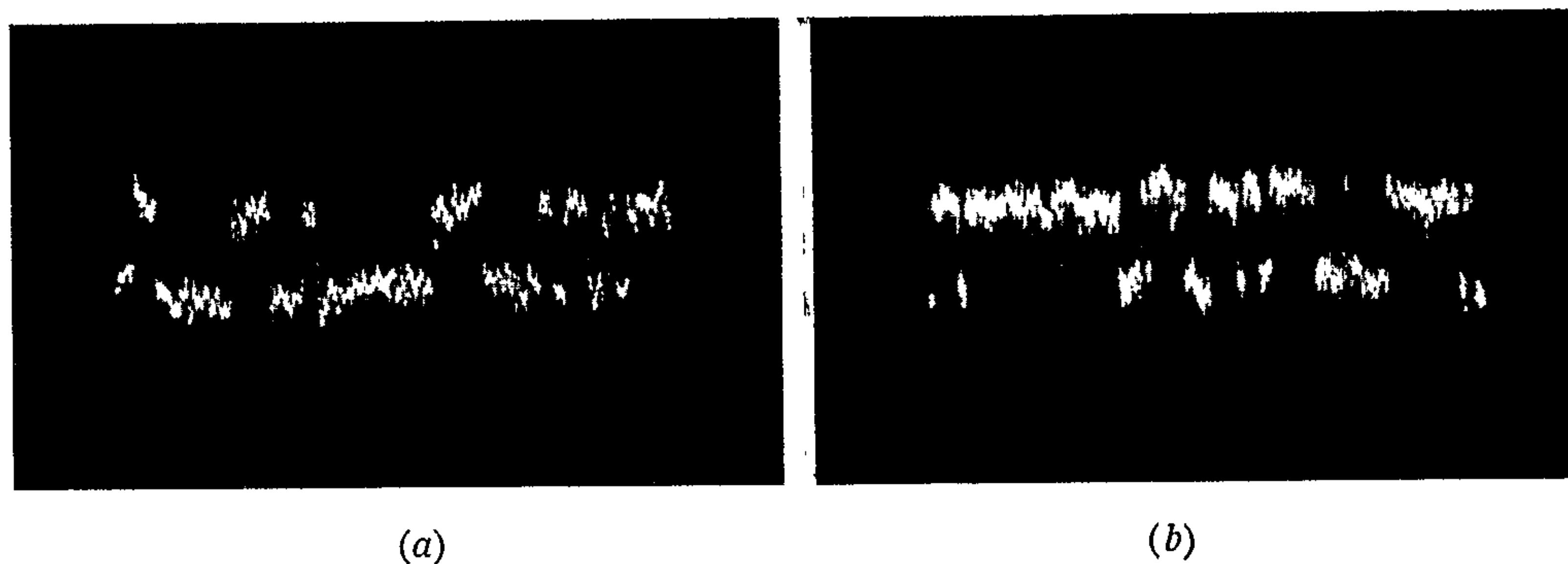
(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) M. J. Weber, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 1.
(2) C. V. Briscoe et C. F. Squire, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1540.
(3) H. Y. Carr et E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 630.

(*Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, 3, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un phénomène de bruit dans les transistors, caractérisé par des créneaux de courant d'amplitude constante.* Note (*) de MM. **Georges Giralt**, **Jean-Claude Martin** et **Francisco-Xavier Mateu-Perez**, transmise par M. Léopold Escande.

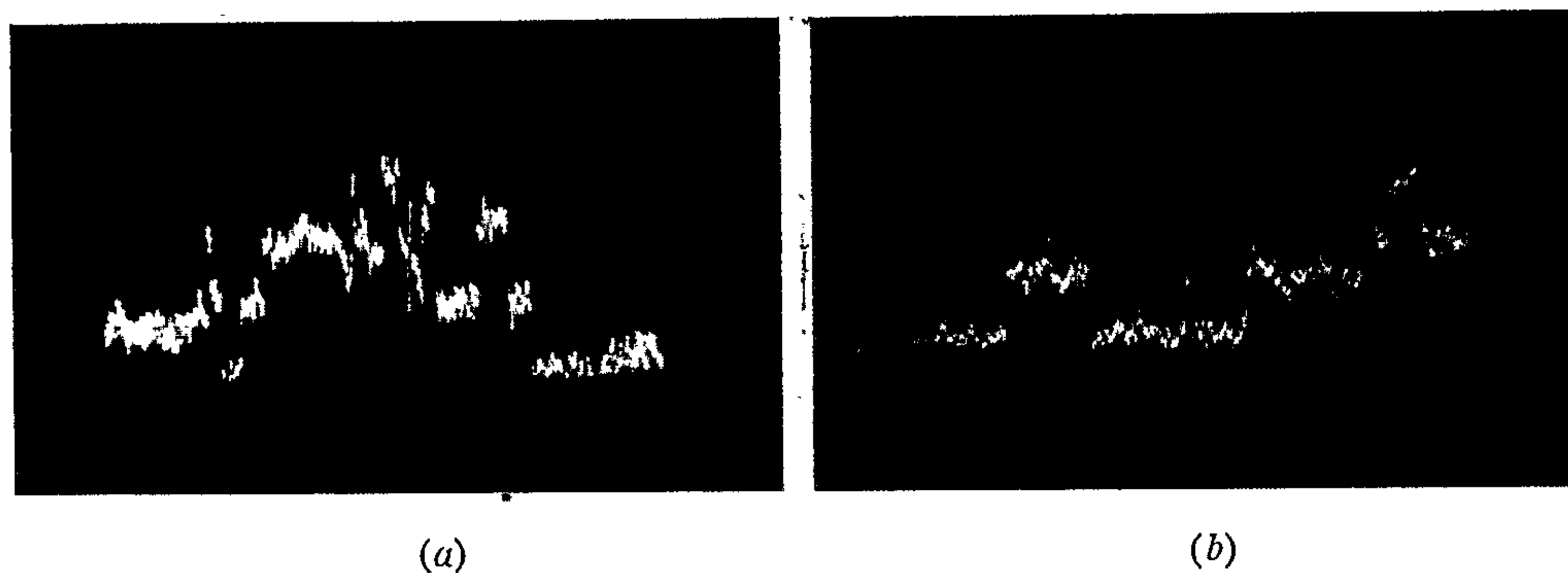
Nous avons observé sur certains types de transistors polarisés à courant base constant et destinés, pour la plupart, à l'amplification de faibles signaux, la présence d'un phénomène aléatoire superposé au bruit de



(*a*) (*b*)

Fig. 1. — Aspect des créneaux de bruit observés au collecteur d'un transistor de structure plane au silicium. Type 2 N 2511.

(*a*) $I_C = 5\ \mu A$; Gain $\beta = 148$: 2.10^{-9} A/cm, 50 ms/cm;
(*b*) $I_C = 10\ \mu A$; Gain $\beta = 166$: 5.10^{-9} A/cm, 50 ms/cm.



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Échantillon présentant plusieurs niveaux moyens préférentiels. Type 2 N 1711.

(*a*) $I_C = 5\ \mu A$; Gain $\beta = 21$: 2.10^{-9} A/cm; 100 ms/cm;
(*b*) $I_C = 10\ \mu A$; $\beta = 39$: 5.10^{-9} A/cm; 50 ms/cm.

fond « normal » et caractérisé par de brusques changements du courant collecteur entre deux niveaux moyens. Les oscillogrammes de la figure 1 montrent cet aspect caractéristique en onde crénelée.

Pour un point de fonctionnement donné les créneaux de courant ont une amplitude constante qui est dans certains cas, plus de dix fois supérieure à celle du bruit « normal ». Par contre, leur durée, qui peut atteindre quelques dizaines de secondes, et leur fréquence de répétition sont aléatoires.

Certains échantillons présentent des transitions de courant collecteur entre trois et même quatre niveaux moyens préférentiels (*fig.* 2).

Un phénomène de même aspect, désigné dans la littérature anglo-saxonne, sous le nom de bruit « BURST » a été observé et étudié sur des

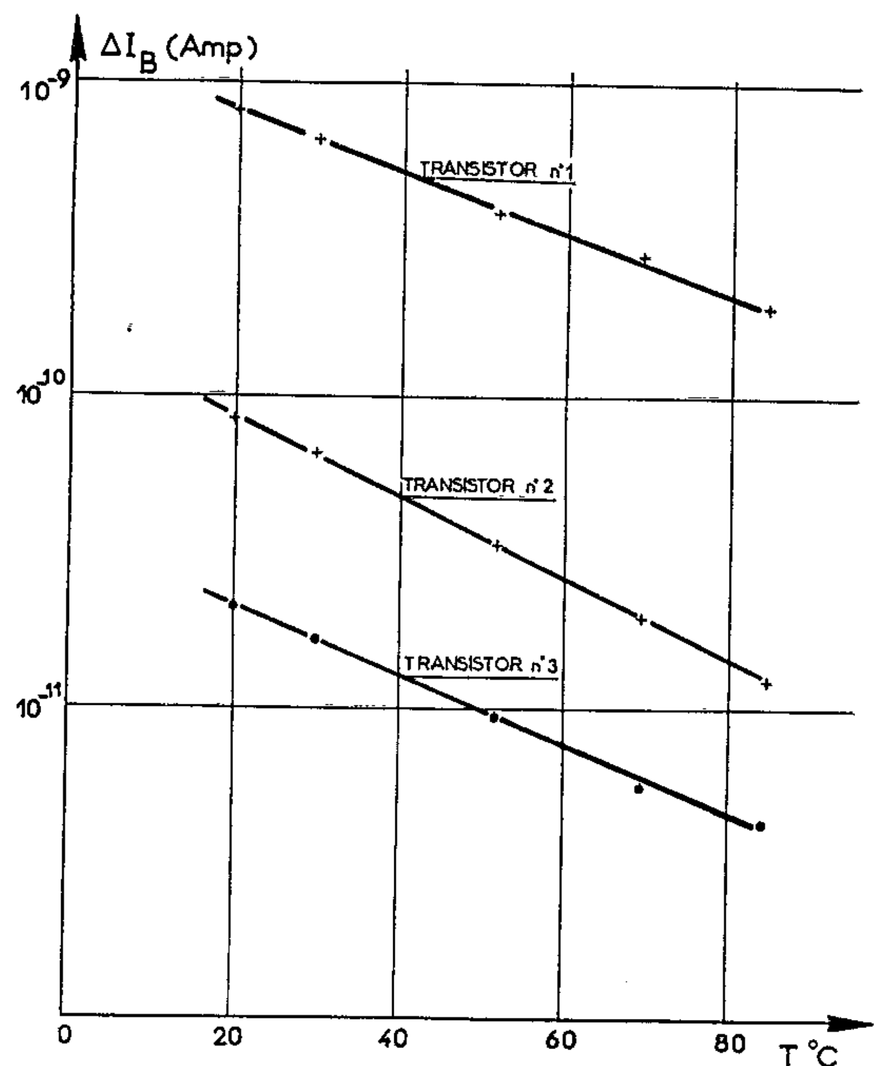


Fig. 3. — Variation de l'amplitude (ΔI_B) des créneaux en fonction de la température pour trois transistors du type 2 N 2484.

résistances au carbone et divers types de diodes polarisées en sens inverse [(1), (2)]. En l'état actuel des recherches il n'est pas possible d'affirmer si ces phénomènes ont des causes analogues ou s'ils ne s'apparentent que formellement.

Nous avons procédé, au début de notre étude, à un tri systématique dont les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Type.	Transistors étudiés.	Transistors présentant le bruit en créneaux.
Si-NPN-Plan	30	18
Si-PNP-Plan	10	5
Si-NPN-Diffuse	5	0
Si-NPN-Mesa	1	1
Ge-NPN-Diffuse	6	0
Ge-PNP-Diffuse	13	0

Nous avons ensuite mesuré sur un nombre plus restreint d'échantillons et pour chaque point de fonctionnement, l'amplitude ΔI_C des créneaux et le gain dynamique β en montage émetteur commun, de manière à obtenir le signal d'entrée ΔI_B équivalent. L'étude a été effectuée en fonction de la température T, de la tension collecteur-émetteur V_{CE} et du courant collecteur I_C.

a. $\Delta I_B(T)$ *à* V_{CE} *et* I_C *constants.* — Les expériences effectuées sur 12 échantillons suggèrent une loi de la forme

$$\Delta I_B = A_0 e^{-BT}. \tag{1}$$

La figure 3 laisse penser que pour différents échantillons de même type le coefficient B conserverait la même valeur.

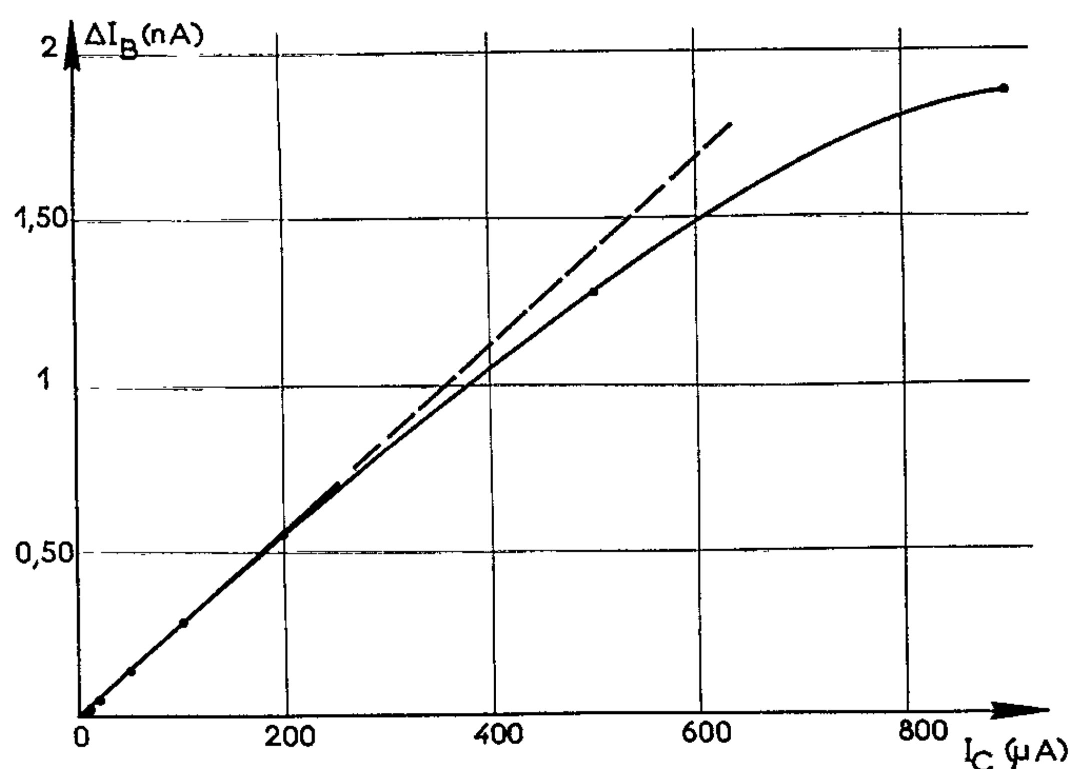


Fig. 4. — Variation de l'amplitude (ΔI_B) des créneaux en fonction du courant collecteur.

Aucun caractère d'irréversibilité n'est apparu jusqu'à 100°C.

b. $\Delta I_B(V_{CE})$ *à* I_C *et* T *constants.* — L'amplitude des créneaux est absolument indépendante de la tension V_{CE}. L'étude a été effectuée pour un courant collecteur de 10 µA et pour des tensions comprises entre 100 mV, la diode collecteur base étant polarisée en sens direct, et la tension de claquage du transistor.

Ce résultat semble montrer que le bruit en créneaux des transistors n'a pas la même origine que le bruit « BURST » des diodes polarisées en sens inverse et qu'en tout cas il n'est pas dû à un phénomène d'avalanche.

c. $\Delta I_B(I_C)$ *à* V_{CE} *et* T *constants.* — L'allure générale du signal dépend fortement du courant de polarisation. Pour les faibles niveaux de polarisation ($1 \leqq I_C \leqq 50$ µA) l'amplitude des créneaux varie proportionnellement au courant collecteur (*fig.* 4) :

$$\Delta I_B = K I_C. \tag{2}$$

Pour des courants plus élevés, on note une augmentation de la fréquence de répétition des créneaux, parfois même leur disparition de manière irréversible.

Conclusion. — L'observation du phénomène décrit apporte une donnée importante dans le choix des composants et de la structure des circuits de traitement de faibles signaux électriques.

Il semble, en outre, que le bruit en créneaux soit intimement lié au bruit « anormal » en $1/f$ des transistors, au point de nous paraître un mode particulier de celui-ci.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) D. A. Bell, *Electrical Noise*, Van Nostrand, 1960, p. 258-262.

(2) W. H. Card et P. K. Chaudhari, *Charactéristics of burst Noise* (*Proc. I. E. E. E.*, juin 1965, p. 652-653).

(*Laboratoire de Génie Électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Contribution à l'étude d'un multiplicateur à effet Hall.* Note (*) de MM. **César Curie** et **Dang Phuoc Ly**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs ont étudié certaines conditions de fonctionnement, ainsi que des dispositifs de compensation de tensions résiduelles, d'origines mécanique, magnétique et thermique.

L'utilisation de ces dispositifs de compensation permet, dans une large mesure, d'améliorer la précision et la linéarité de la réponse du multiplicateur.

L'interaction d'un champ magnétique sur un ruban d'un semi-conducteur parcouru par un courant, donne naissance à une force électromotrice latérale; c'est l'effet Hall. Le multiplicateur à effet Hall est basé sur ce principe. En considérant un circuit magnétique qui satisfait à une relation linéaire, entre le champ magnétique et son courant d'excitation, nous écrivons l'équation de base du multiplicateur :

$$V_{H0} = K \cdot i \cdot i_B,$$

V_{H0}, tension de Hall à vide;
i, courant de commande dans le semi-conducteur;
i_B, courant d'excitation du circuit magnétique;
K, constante de transfert du multiplicateur.

En général, le multiplicateur n'est pas rigoureusement exact. Nous verrons, cependant, que l'erreur commise peut être facilement compensée et devient négligeable.

Le multiplicateur utilisé est un MC 5 fabriqué par la Compagnie Ohio Semi-conductors. Le matériau du semi-conducteur est en arséniure d'indium. A cause du phénomène de magnétorésistance, les résistances d'entrée et de sortie du semi-conducteur varient avec l'induction magnétique, donc avec i_1. La figure 1 *a* représente la courbe de variations de R_2/R_{20} en fonction de i_B.

La résistance de sortie R_2 (mesurée quand le circuit de commande est ouvert) est égale à $R_{20} = 1,4\ \Omega$ pour $i_B = 0$. Le courant de sortie dans la résistance de charge R_3 provoque une chute de tension dans R_2; nous obtenons donc une tension de Hall $V_H < V_{H0}$ donnée par l'expression :

$$V_H = \frac{V_{H0}}{1 + \frac{1}{\lambda}\frac{R_2}{R_{20}}}, \qquad \text{avec} \quad = \lambda \frac{R_3}{R_{20}}.$$

Pour un courant de commande i déterminé, la caractéristique $V_H(i_B)$ présente une courbure par rapport à la droite théorique. Pour une valeur convenablement choisie de R_3, la courbe $V_H(i_B)$ se confond avec la droite théorique.

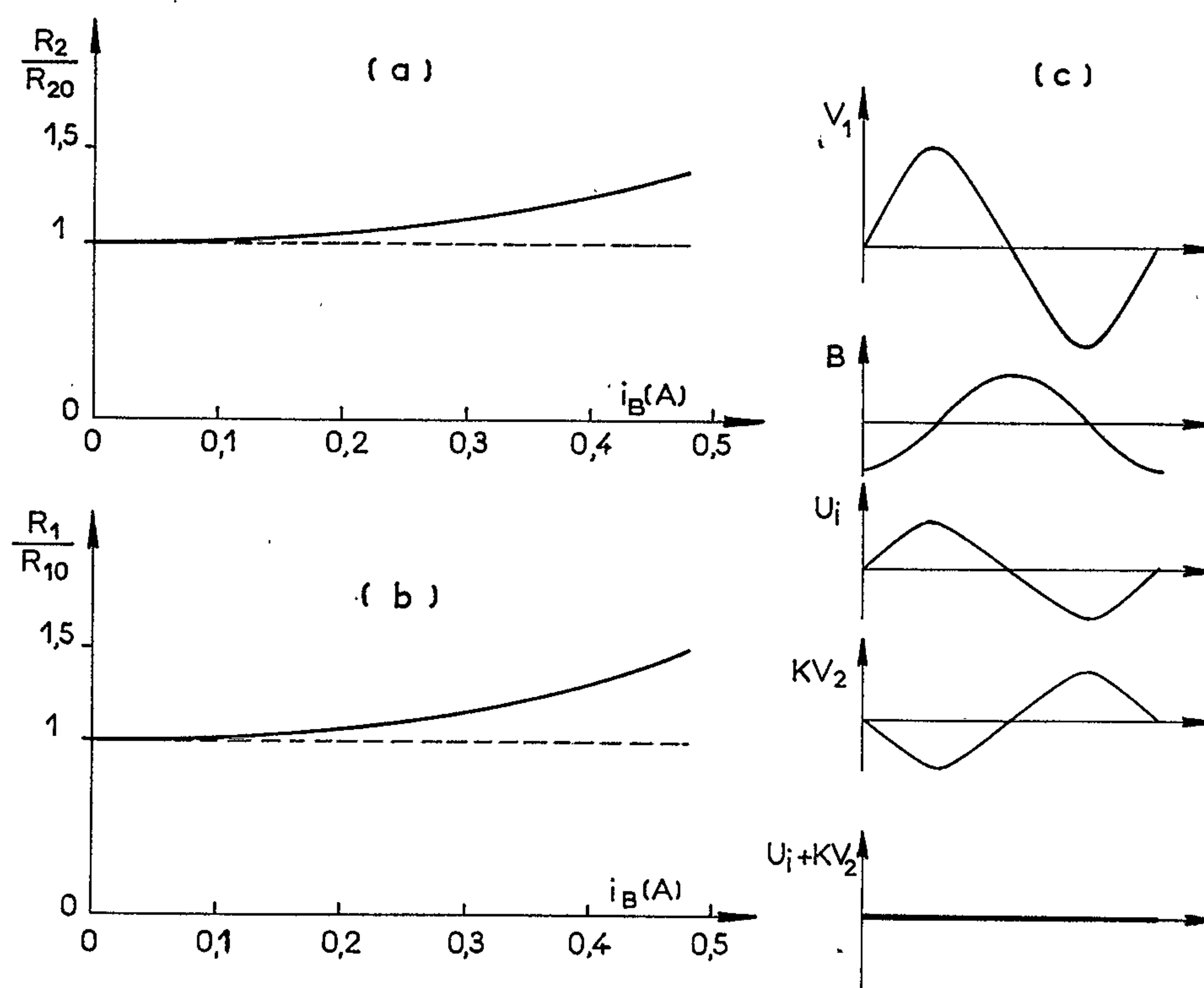


Fig. 1.

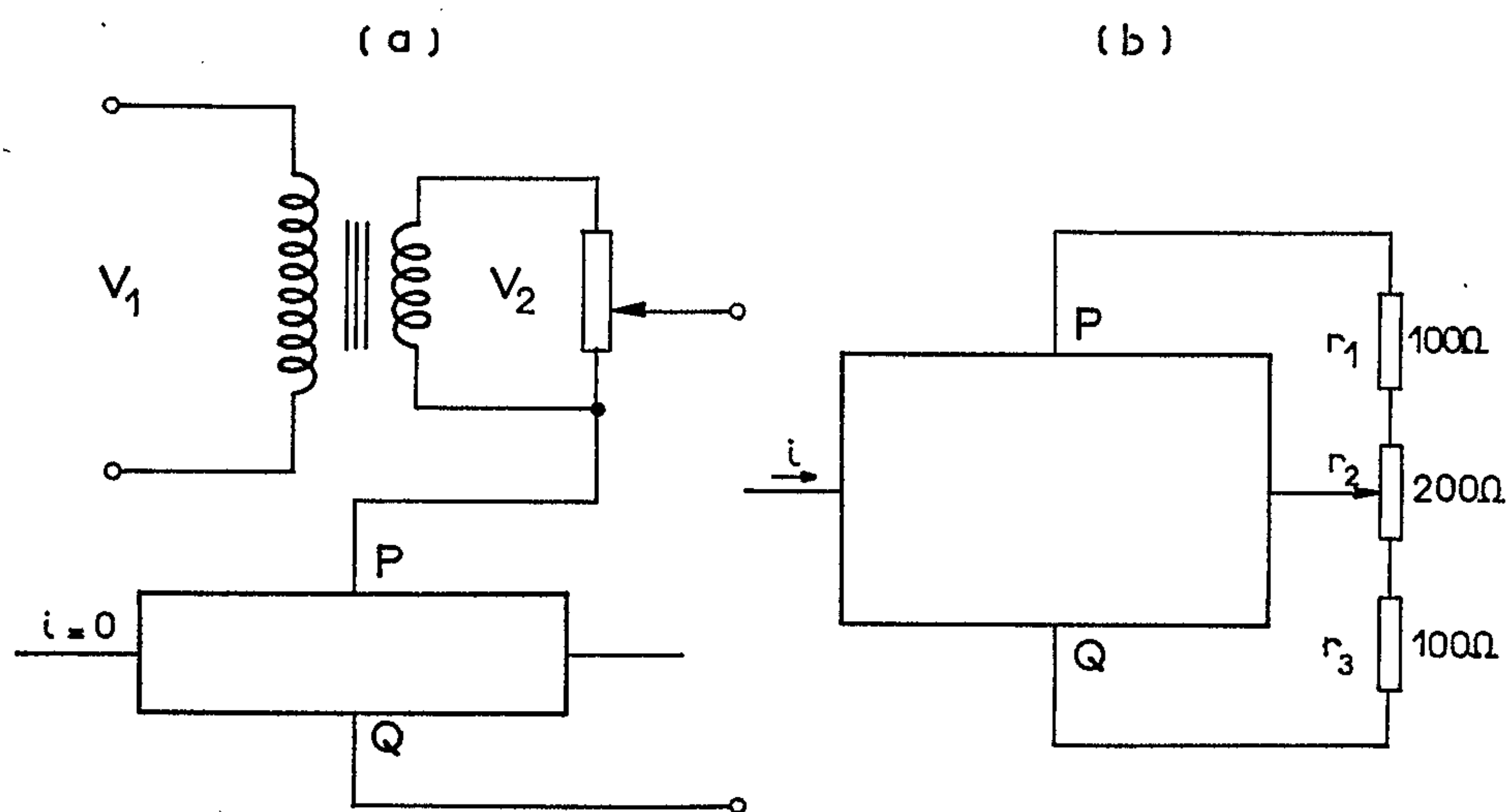


Fig. 2.

Expérimentalement, nous avons relevé des courbes $V_{H} = f(i_B)$, avec $i = 300$ mA, pour différentes valeurs de λ (*fig.* 3 *a*).

En les comparant, nous avons trouvé $\lambda \# 5$ (donc $R_3 \# 7\,\Omega$), valeur qui nous donne la meilleure linéarité. Par ailleurs, λ peut être calculé; la valeur

de ce rapport est donnée par la relation

$$\lambda = \frac{V_{H0}}{\Delta V_{H0}} \frac{\Delta R_2}{R_2} - 1.$$

La figure 1 *b* donne la courbe de variations R_1/R_{10} (i_B), R_1 étant la résistance d'entrée, mesurée pour $R_3 = \infty$. D'après cette figure, $\Delta R_1/R_{10} \neq 50$ % pour toute la variation de i_B. Pour que i soit indépendant de cet effet de magnétorésistance, il faut alimenter le semi-conducteur par une source de courant.

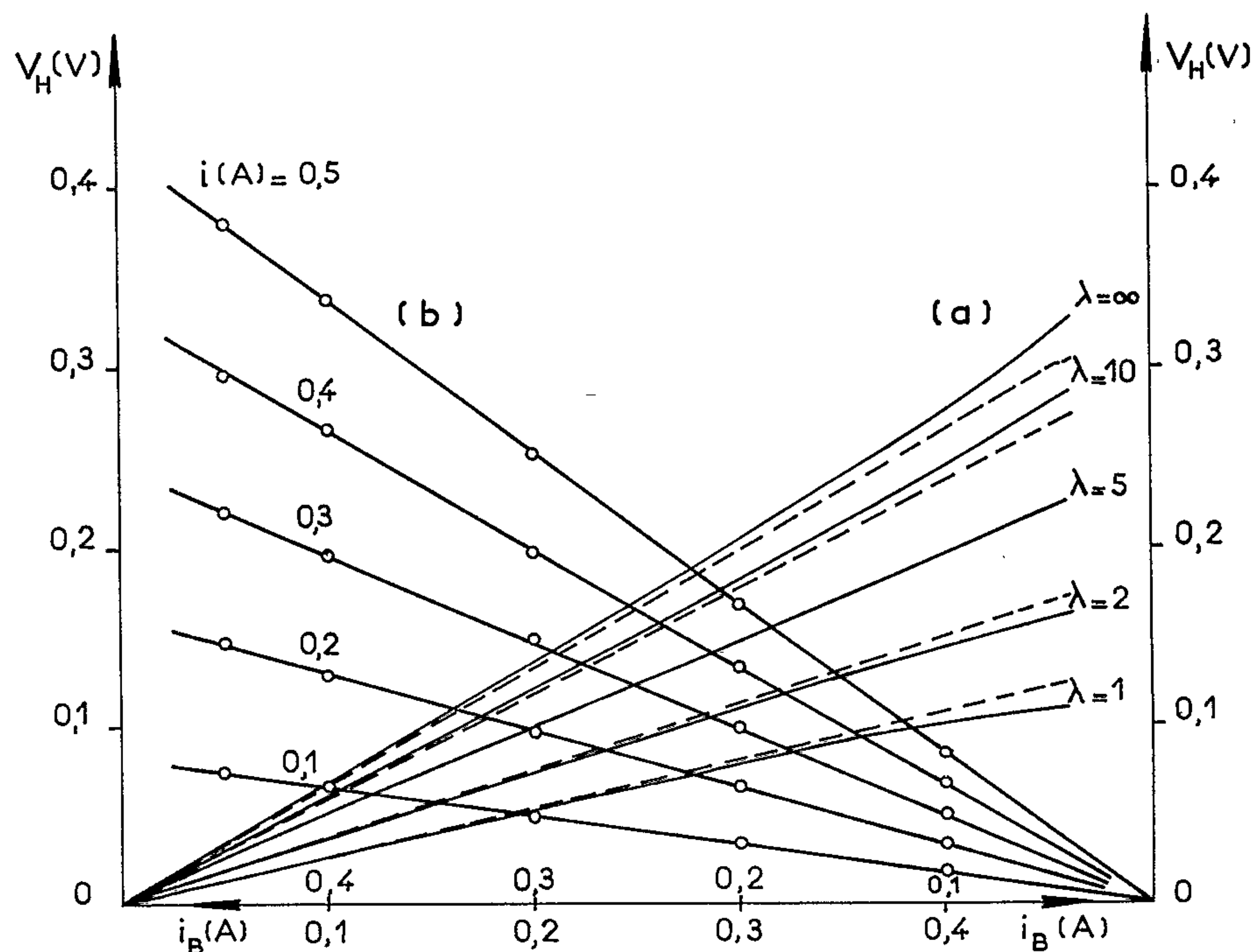


Fig. 3.

Quant à l'attaque du circuit magnétique par des signaux à fréquences variables, elle nécessite également une source de courant.

Pour certaines raisons techniques (non-ponctualité des bornes de Hall et non-alignement de ces bornes sur une même équipotentielle) une tension résiduelle U_0 demeure à la sortie, entre P et Q, pour $i_B = 0$. Nous la compensons en lui opposant une tension proportionnelle à i, au moyen de r_2 (*fig.* 2 *b*).

De même, une tension résiduelle induite U_i est observée à la sortie, pour $i = 0$, en présence d'un courant i_B variable.

Dans le multiplicateur MC 5 étudié, $U_i = 0{,}5$ mV (max) pour $i = 0$, $i_B = 0{,}5$ A (max) et $f = 50$ Hz. Comme U_i est proportionnelle à la fréquence f de i_B, l'erreur deviendra relativement importante avec f. Le mécanisme et le montage de compensation de U_i sont respectivement repré-

sentés par les figures 1 *c* et 2 *a*. Nous compensons U_i en l'opposant à une tension induite aux bornes d'un enroulement auxiliaire.

Résultats obtenus par les dispositifs 2 *a et* 2 *b* :

U_0 est réduit dans un rapport de 100;

U_i est réduit dans un rapport de 10.

La constante de transfert K ayant un coefficient de température négatif, est compensée par une résistance C. T. N., placée en série avec R_3.

Les courbes de la figure 3 *b* représentent les caractéristiques $V_H(i_B)$ pour différentes valeurs de i, du multiplicateur MC 5 étudié, avec les dispositifs de compensation et avec $R_3 = 7\,\Omega$. La linéarité de ces courbes est très satisfaisante, l'écart maximal observé entre la droite théorique et la courbe réelle étant de $\pm$ 0,5 % pour la valeur maximale de i_B [(1), (2)].

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) Documentation Siemens, août 1962.

(2) F. Kuhrt, *Eigenschaften der Hallgeneratoren*, Siemens, 1954.

(*E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Mesure des discontinuités de potentiel dans un microscope à miroir.* Note (*) de MM. **Claude Guittard**, **Michel Babout** et **Émile Pernoux**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'étude des contrastes obtenus en microscopie électronique à miroir [1] permet la mise en évidence des discontinuités de potentiel au contact de deux métaux différents. Si nous percevons des différences de potentiel du millivolt, il nous est impossible de donner, à partir de l'image, la valeur de la discontinuité avec une telle précision. L'utilisation de structures de référence pour une évaluation comparative [2] est une possibilité mais il nous est apparu indispensable de mettre au point une méthode de mesure plus fine, dans les conditions même de formation du contraste.

La position de l'équipotentielle de réflexion dépend du potentiel électrochimique Φ de l'échantillon ainsi que de son potentiel de contact. La mesure

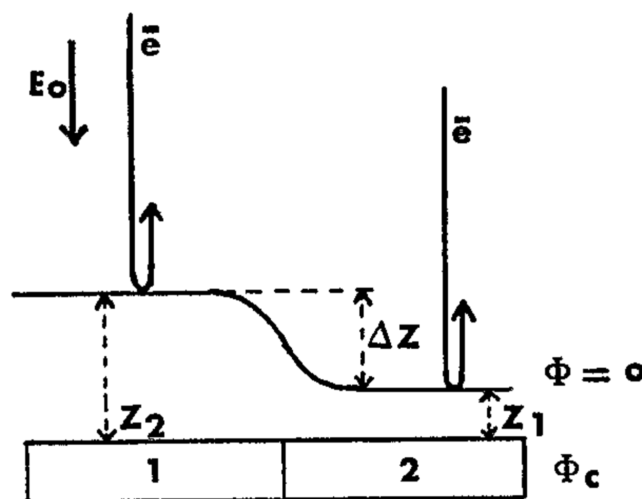


Fig. 1. — Déformation des équipotentielles liée au potentiel de contact ΔV.
E_0, champ électrostatique au voisinage de l'objet.
$\Delta V = E_0 \Delta Z$, $\Delta V = \Phi_1 - \Phi_2$, avec $\Phi_1 = E_0 Z_1$, $\Phi_2 = E_0 Z_2$.

consiste à *repérer avec précision* Φ_1 et Φ_2 correspondant au contact des électrons sur le métal 1 puis sur le métal 2 (*fig.* 1). Dans ce but nous avons réalisé un montage reliant la variation de tension de l'objet à la densité du faisceau réfléchi sur l'axe du microscope (*fig.* 2). Un générateur T. B. F. fait varier la polarisation de l'objet de δV (signal symétrique en dent de scie de période égale à 200 s). Une cage de Faraday placée au milieu de l'écran recueille les électrons réfléchis. Le courant électronique est mesuré, amplifié puis enregistré.

L'objet est placé au voisinage immédiat de la position qui donnerait la mise au point en émission thermoélectronique [3]. Les électrons sont alors concentrés en avant de l'objet, à une distance faible, réglable par la polarisation variable de la cathode.

La caractéristique courant de cage (I_r)-tension de polarisation (V) (*fig.* 3 *a*) est tracée pour une surface d'or évaporée thermiquement sous vide. δV est

ajusté de façon que sa variation continue corresponde au passage progressif de la réflexion sur l'équipotentielle 1 V à l'impact sur l'object avec une énergie maximale de 0,5 eV.

La branche A_0 (NPQ) correspond à *la première approche* du faisceau. L'affaiblissement progressif de « l'éclairement » sur l'axe *s'accentue fortement*

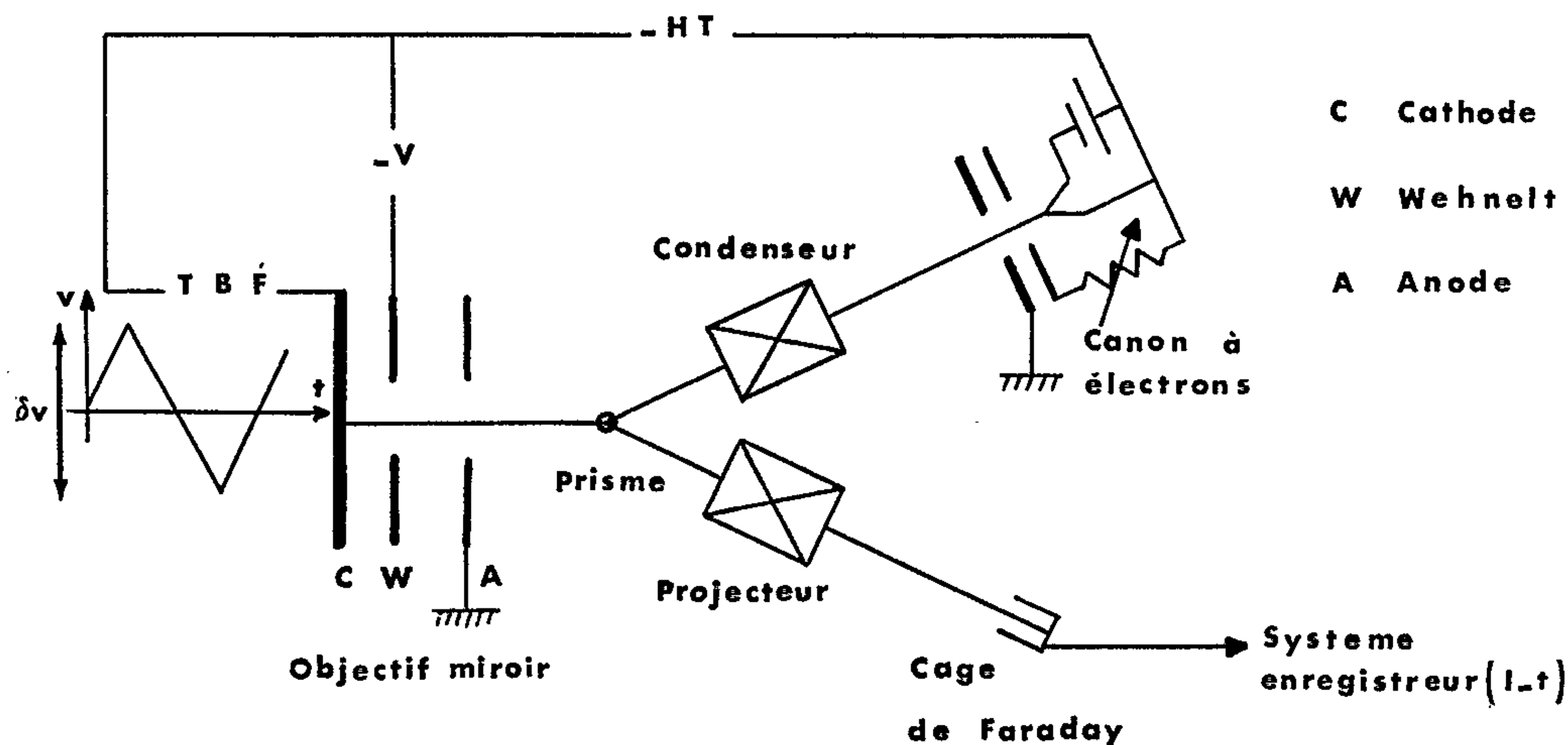


Fig. 2.

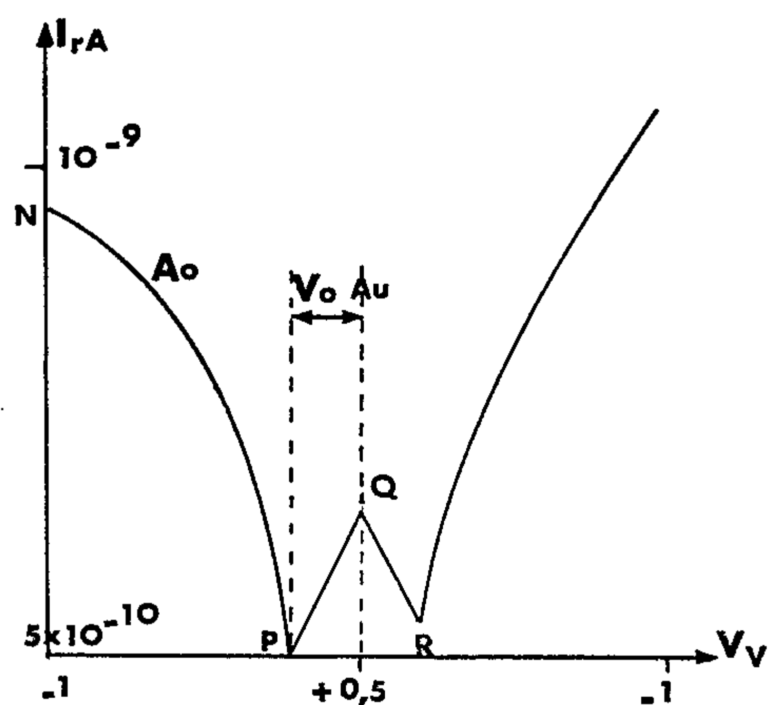


Fig. 3 *a*.

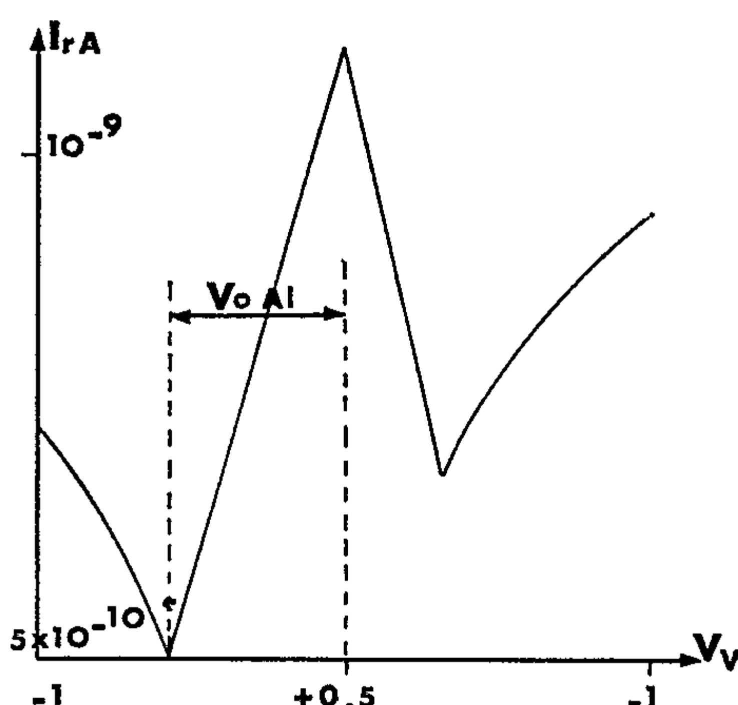


Fig. 3 *b*.

Fig. 3 *a*. — Caractéristique (I_r, V) pour une surface d'or.

Fig. 3 *b*. — Caractéristique (I_r, V) pour une surface d'aluminium.

au voisinage du contact. L'éclairement augmente ensuite durant l'impact.

L'expérience montre que la valeur de la *tension* (V_0) *au point de rebroussement* P *est reproductible d'une plage à l'autre d'un échantillon avec une incertitude maximale de* $\pm$ 10 mV.

L'hypothèse d'une influence électrostatique de la sonde sur la surface permet de comprendre les caractéristiques (I_r, V); un calcul approché

confirme que la présence de la charge d'espace à quelques microns de la surface provoque un abaissement du champ électrique sur la cathode. La diminution de la densité de charge à l'aplomb de la sonde déplace le niveau d'énergie zéro et les courbures d'équipotentielles engendrées provoquent une diminution du courant électronique réfléchi sur l'axe (*fig.* 4). Lorsque le faisceau atteint la surface, la densité superficielle de charge augmente, les courbures diminuent ou disparaissent et les électrons sont ramenés sur l'axe de l'appareil.

L'expérience montre aussi que la tension V_0 *est liée à la nature du métal examiné*. En effet, la caractéristique (I_r, V) (*fig.* 3 *b*) obtenue sur de l'aluminium juxtaposé à l'or met en évidence une tension V_0(Al). La différence

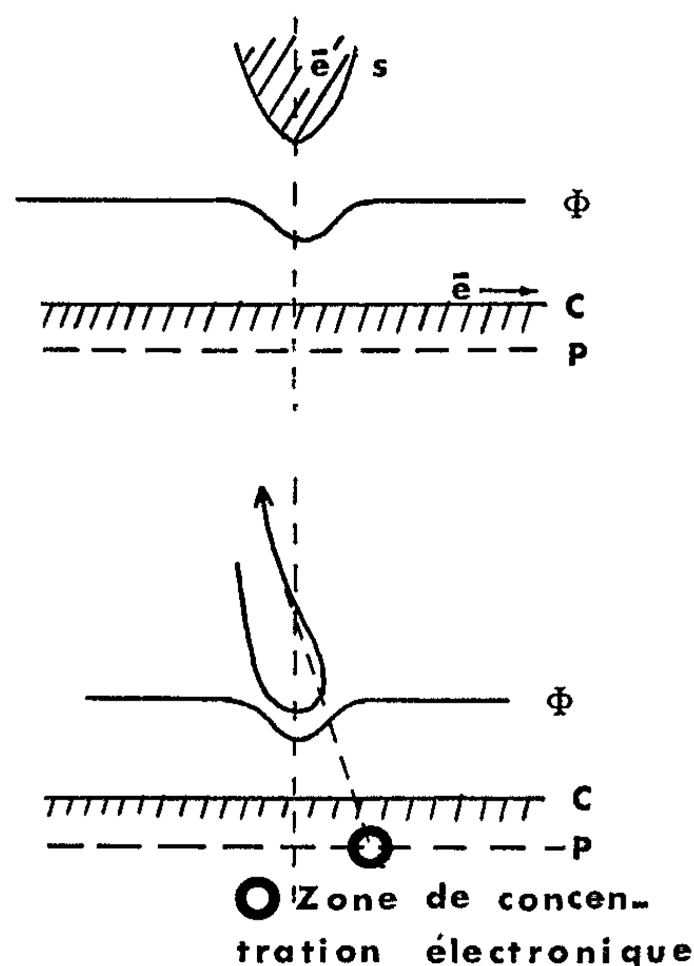


Fig. 4. — Le contraste en présence de la sonde électronique S.

La concentration du faisceau permet la formation normale du contraste pour une région limitée à une dizaine de microns autour de l'axe. L'image obtenue correspond à la répartition des trajectoires électroniques dans le plan de mise au point P situé en arrière de la cathode C. On voit que les électrons sont chassés de l'axe au profit des bords de la zone perturbée.

des valeurs V_0(Au) et V_0(Al) (510 ± 20 mV) apparaît égale au potentiel de contact des deux métaux tel qu'il a été admis par de nombreux auteurs [4].

Nos interprétations sont confirmées par les évolutions des caractéristiques lorsque nous réalisons plusieurs approches successives de la même plage d'aluminium ou d'or (*fig.* 5).

L'étude de la répartition électronique sur l'axe de la perturbation du réseau des équipotentielles [5] nous permet de lier la forme des caractéris-

tiques successives à l'évolution des potentiels de surface. Le déplacement, puis la disparition du minimum P, vient de l'accumulation de charges électriques sur les films de polymères ([6]) produits par l'impact des électrons sur la couche de contamination. Pour l'aluminium l'évolution est encore accélérée par la formation d'un film d'oxyde superficiel.

En conclusion, les mesures des discontinuités de potentiel entre les surfaces métalliques, dans un microscope à miroir, constituent déjà un progrès

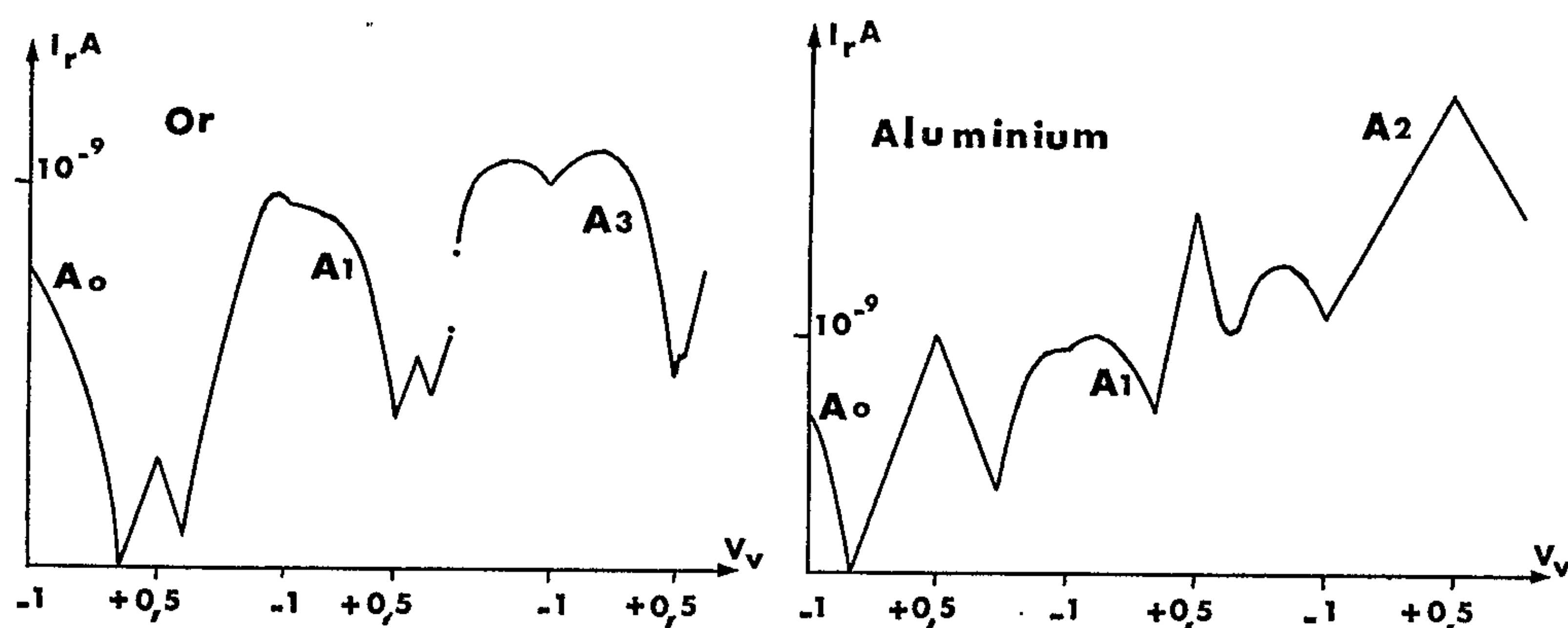


Fig. 5. — Évolution des caractéristiques (I_r, V) pour les approches successives de surfaces d'or et d'aluminium.

important. En outre, à partir de ces mesures il devient possible d'étalonner en tension les contrastes dus à des surfaces trop isolantes pour donner lieu au phénomène d'influence. Nous pouvons dès lors aborder d'un point de vue quantitatif l'examen de surfaces plus complexes ([7]). Nous nous attachons actuellement à réduire l'incertitude à quelques millivolts seulement.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) GUITTARD et PERNOUX, *Colloque S. F. M. E.*, Orsay, 1963.
([2]) GUITTARD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3721.
([3]) SEPTIER, *Thèse*, Paris, 1954.
([4]) MEAD, *Proc. Inst. Radio Engrs.*, mars 1960, p. 359 et *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 646; LEBRUN, *L'Onde électrique*, n° 439, 1962, p. 1022.
([5]) GUITTARD et PERNOUX, *Colloque S. F. M. E.*, Strasbourg, 1964.
([6]) L. MAYER, *J. Appl. Phys.*, 33, n° 1, 1963, p. 3580.
([7]) GUITTARD et PERNOUX, *Colloque S. F. M. E.*, Marseille, 1965.

(*Institut National des Sciences appliquées, Département de Physique, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude d'un plasma de synthèse par une sonde émissive.* Note (*) de M. **Gérard Spiess**, présentée par M. Francis Perrin.

Une théorie sommaire de la sonde émissive plane, supposée infinie, est présentée. Les caractéristiques expérimentales obtenues confirment cette théorie et permettent la mesure du potentiel de plasma à ± 0,1 V près dans un cas où l'interprétation des caractéristiques de sonde de Langmuir serait délicate. Les perturbations apportées au plasma se révèlent négligeables.

L'étude expérimentale de la neutralité d'un plasma de synthèse [1] exige une précision de mesure du potentiel de plasma supérieure à celle obtenue habituellement à l'aide de sondes du type Langmuir. La méthode retenue consiste à produire, par une polarisation convenable, l'évanescence de l'émission électronique d'un filament chaud plongé dans le plasma.

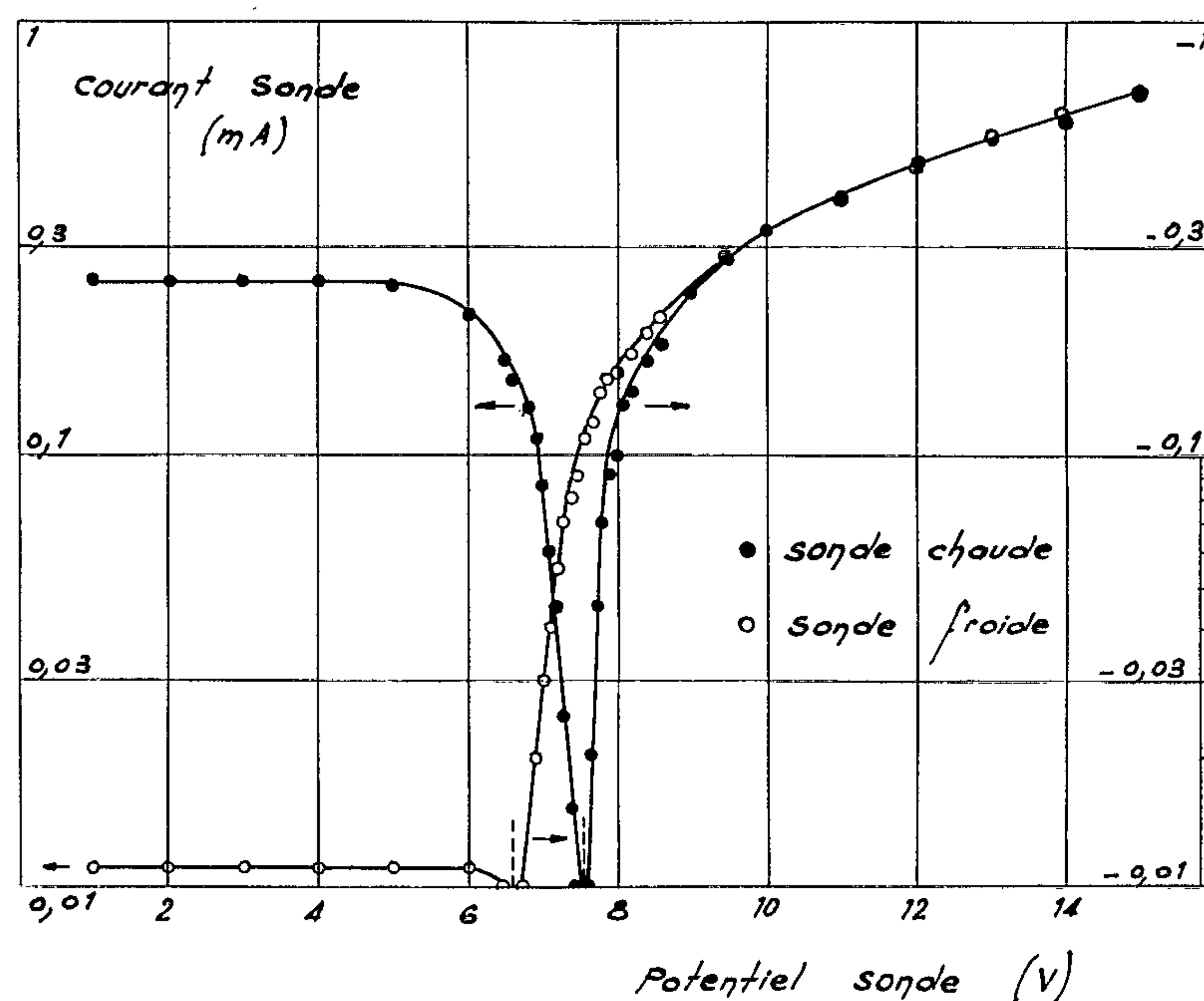


Fig. 1.

Théorie simplifiée de la sonde émissive plane en l'absence de champ magnétique. — Le flux de particules échangé entre une sonde chaude et le plasma comprend :

1° le courant électronique d'émission;

2° le courant équivalent de la sonde correspondant au fonctionnement en sonde de Langmuir.

La différence des courants mesurés lors du fonctionnement en sonde chaude puis en sonde froide représente l'émission électronique à laquelle nous limiterons notre étude.

La sonde supposée plane est assimilée à la cathode d'une diode dont le plasma serait l'anode. La distance interélectrode sera prise égale à la longueur de Debye électronique D du plasma. Selon la valeur de la différence de potentiel sonde-plasma $V_s - V_p$ trois types de limitation de l'émission sont à distinguer :

1° $V_s - V_p < 0$: l'émission est saturée et ne dépend que de la température de la sonde, T_s suivant la loi de Richardson-Dushman :

$$J_s = A T_s^2 e^{-\frac{W_0}{k T_s}},$$

A, constante de Richardson;
W_0, travail de sortie du métal.

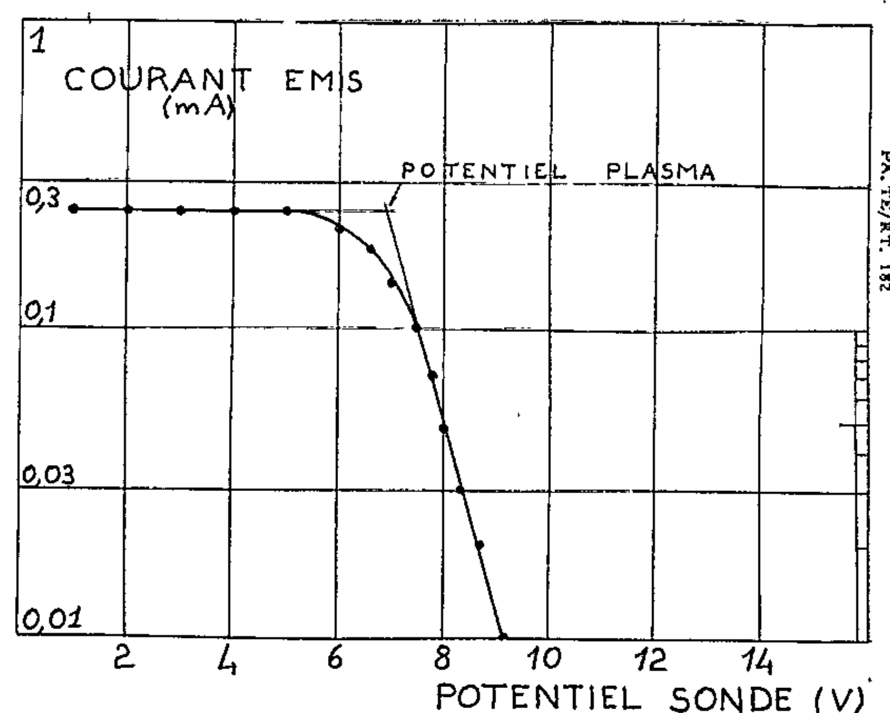


Fig. 2.

2° $V_s - V_p > 0$: l'émission est limitée par le potentiel retardateur de l'anode et suit la loi de Boltzmann :

$$J = J_s e^{-\frac{e(V_s - V_p)}{k T_s}};$$

3° $V_s \sim V_p$: la charge d'espace des électrons émis produit une barrière de potentiel qui limite l'émission. Il apparaît sur la caractéristique $J = f(V_s - V_p)$ un coude dont l'étendue dépend de T_s et de D.

Montage expérimental. Caractéristiques. — Une sonde constituée d'un filament de Ta (surface émissive : 3,2 mm²) chauffé par un courant alternatif de 4,5 A redressé à une alternance et synchronisé avec le générateur d'impulsions du plasma permet de mesurer localement le potentiel pendant les demi-alternances à courant nul, c'est-à-dire lorsque le filament est rigoureusement équipotentiel. Un transformateur d'intensité étalonné fournit une lecture directe de l'émission électronique à l'oscilloscope.

La figure 1 représente les caractéristiques tracées en coordonnées semi-logarithmiques pour la sonde chaude et la sonde froide. La caractéristique

de sonde émissive (*fig.* 2) se déduit des précédentes : on y remarque conformément à la théorie :

— le palier horizontal du courant de saturation;

— le coude de charge d'espace;

— l'évanescence exponentielle du courant d'émission.

La précision de lecture du potentiel de plasma est de ± 0,1 V, soit une erreur relative de 3 % dans un cas où la localisation du coude de saturation électronique de la sonde froide (*fig.* 1) est particulièrement délicate.

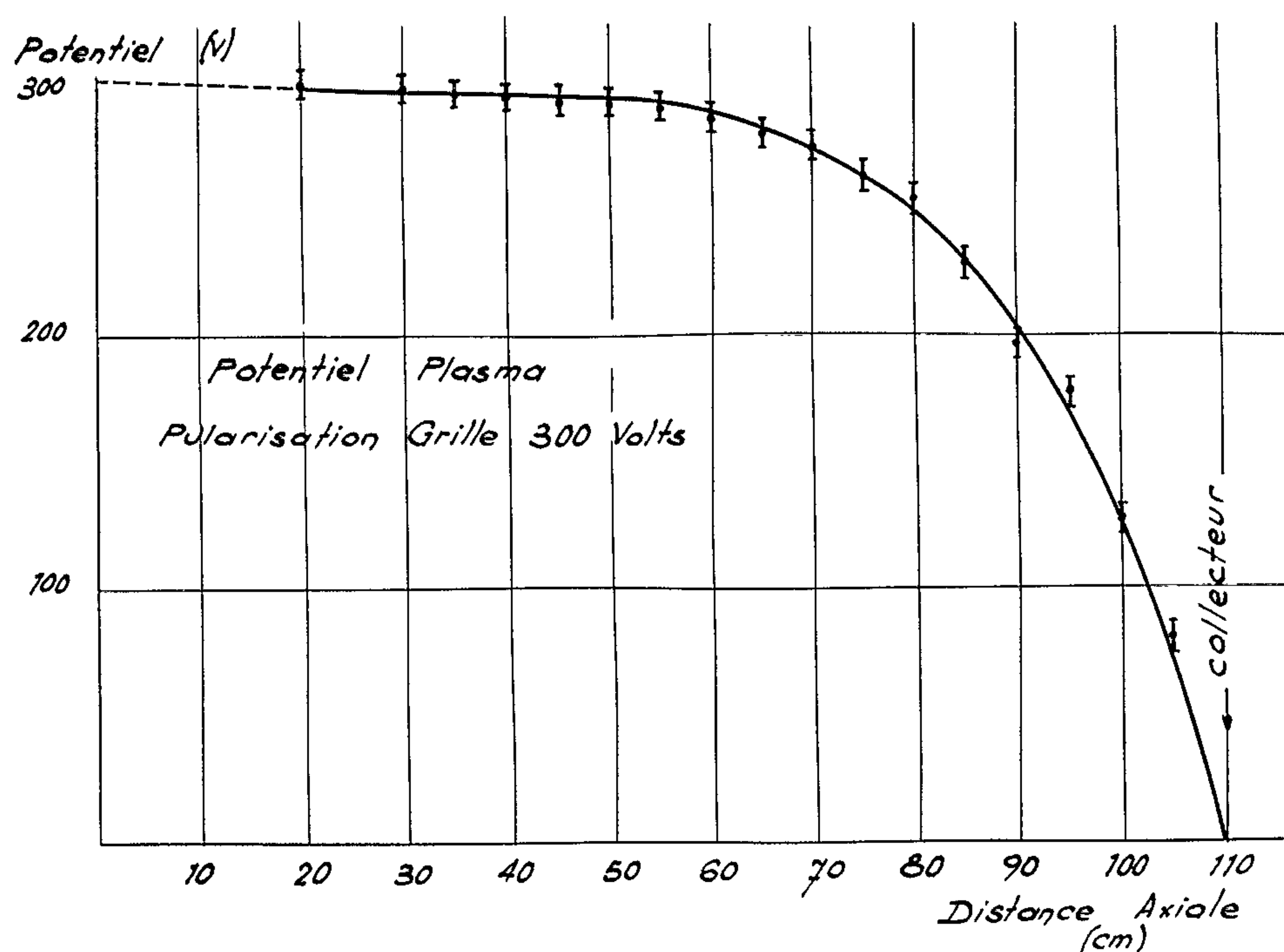


Fig. 3.

Émissions secondaires, perturbations apportées au plasma. — Le courant de saturation est de 0,2 mA pour une température de sonde $T_s = 1650°C$, cette intensité est faible, elle perturbe peu le plasma.

La température des électrons émis, calculée par la pente de la caractéristique exponentielle de la sonde émissive, est de 8 600°K, nettement supérieure à T_s. Cet échauffement anormal des électrons a déjà été observé ([3]), il semble dû à l'impact des ions rapides du plasma avec modification de l'état de surface du filament émissif.

L'émission secondaire d'électrons ([6]) conduit à un courant inférieur à 1 μA.

Potentiel du plasma de synthèse. — Le faisceau de plasma de synthèse, formé d'ions Hg^+ d'une énergie de 2 keV et d'électrons thermoioniques

issus d'un filament neutraliseur polarisé à + 5,85 V, a un diamètre de 10 cm et une vitesse moyenne de 4.10^4 m/s. La température électronique du plasma est environ 1700°C, la densité de particules s'élève à 10^8 cm^{-3}. Il n'y a pas de champ magnétique extérieur. Les mesures effectuées à la sonde émissive (*fig.* 3) montrent que le plasma de synthèse se porte spontanément au potentiel du filament neutraliseur, le champ électrique résiduel axial n'excédant pas 1 V/m. On peut en déduire par le calcul que la neutralité électrique en charge est ainsi réalisée à un taux supérieur à 99,9 %.

Conclusion. — La sonde émissive est un moyen de diagnostic simple et précis. En l'absence de champ magnétique l'interprétation des caractéristiques expérimentales permet d'obtenir le potentiel de plasma à ± 0,1 V dès que la densité du plasma dépasse 10^7 cm^{-3}. La perturbation apportée au plasma est négligeable en raison de la faible surface du filament émissif et du faible courant émis par celui-ci.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) J. F. BONNAL, C. MANUS, G. SPIESS et J. CARON, *Étude de la neutralisation d'un faisceau d'ions par injection d'électrons* (*VIe Conférence internationale sur les Phénomènes d'ionisation dans les gaz*, Paris, IV, 1963, p. 245); J. F. BONNAL, J. CARON, G. MAINFRAY, C. MANUS et G. SPIESS, *Recherches sur la propulsion ionique.* (*Advisory Group for Aeronautical Research and Development*, Thirteeth general Assembly, Athenes, 1963.)

(2) L. B. LOEB, *Basic processes of gaseous electronics*, University of California Press, 1955, p. 329.

(3) G. HARMANN et S. WAGENER, *The oxide-coated cathode*, Chapman and Hall Ltd., 1, 1951, p. 36.

(4) J. M. SELLEN, Jr. W. BERNSTEIN et R. F. KEMP, *Rev. Sc. Instr.*, 36, n° 3, 1963, p. 316.

(5) L. MARTON, *Advances in electronics and electron physics*. Academic Press, New York, 6, 1954, p. 184.

(6) L. M. LINFORD, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 279.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Services de Physique appliquée,*
B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Les amortissements non collisionnels dans la résonance d'une sonde haute fréquence.* Note (*) de M. **Paul Rolland**, présentée par M. Francis Perrin.

Les résonances des courants H. F. et continu sont modifiées par deux types d'amortissement non collisionnels, dus à la réflexion des électrons dans la gaine et au temps de transit des électrons à travers la gaine. Le modèle de A. Messiaen est corrigé pour tenir compte de ces phénomènes.

1. *Introduction.* — La théorie de A. Messiaen ([2]) est basée sur un modèle comportant, autour de la sonde, une gaine vide d'électrons de permittivité ε_0, entourée d'un plasma de permittivité $\varepsilon_p = 1 - \{\omega_p^2/[\omega(\omega + i\nu)]\}$. Pour une sonde sphérique (rayon a), cet ensemble résonne à la fréquence $\omega_R = \omega_p[g/(a+g)]^{1/2}$ (où g, épaisseur de gaine). L'amplitude de la résonance des courants H. F. et continu est calculée en supposant que seules les collisions limitent cette résonance. On montre ([1]) que deux types d'amortissements non collisionnels modifient l'amplitude des résonances. Ils sont dus :

1° à la *réflexion* des électrons dans la gaine, qui produit un mélange de phases dissipateur d'énergie et réduit le courant et le potentiel H. F. dans la gaine;

2° au *temps de transit* des électrons qui traversent la gaine et dont les phases se mélangent, ce qui affecte le courant continu collecté par la sonde.

2. *Amortissement dû à la réflexion des électrons dans la gaine.* — En intégrant l'équation de Boltzmann par la méthode des caractéristiques, sur les trajectoires *non perturbées* des électrons réfléchis par la gaine, on est conduit à une relation approchée entre le champ H. F. et le courant de conduction, de la forme $j_\omega(r) = \sigma(r)\,E_\omega(r)$; $\sigma(r)$ varie de façon continue depuis $\sigma = 0$ dans la gaine jusqu'à $\sigma = \sigma_p$ au sein du plasma. On exprime, approximativement, la variation de σ entre $x = 0$ et $x = p$ (*fig.* 1) par

$$(1)\qquad \frac{\sigma}{\sigma_p} = \frac{x}{p} + \frac{3i}{p^2}x(p-x),$$

où $p = 4\lambda\,(\omega_p/\omega)$, $x = r - b = r - (a+g)$ et λ, distance de Debye.

Le champ H. F. dans cette *zone de transition* (gaine H. F.) obéit à l'équation (2) :

$$(2)\qquad \vec{\nabla}.\vec{D} = \vec{\nabla}\left\{E(r)\left(1 + \frac{4\pi}{i\omega}\sigma(r)\right)\right\} = 0.$$

On calcule E (r) et, par intégration, la chute de potentiel (3) entre $x = 0$ et $x = p$:

$$(3)\qquad \Phi_{x=p} - \Phi_{x=0} = -\psi\lambda E_{x=0} \qquad [\text{où } \psi(\omega) \text{ est complexe}].$$

Reprenant le calcul de A. Messiaen, en tenant compte de la chute de potentiel dans la zone de transition, on obtient le courant H. F. et la diffé-

rence de potentiel dans la gaine statique :

$$(4)\qquad \frac{\delta\Phi_g}{\Phi_0}=\frac{\dfrac{g}{a}}{\dfrac{g}{a}+\dfrac{b}{c\varepsilon_p}-\dfrac{\lambda}{b}\psi},\qquad I_{\text{H.F.}}=\frac{-i\omega b}{4\pi a^2}\,\frac{\Phi_0}{\dfrac{g}{a}+\dfrac{b}{c\varepsilon_p}-\dfrac{\lambda}{b}\psi},$$

où $b = a + g$, $c = a + g + p$.

On retrouve les formules de A. Messiaen si l'on pose $\lambda = 0$, c'est-à-dire si l'on néglige la zone de transition. La présence de ψ dans (4) traduit l'existence d'un *amortissement* qui s'ajoute à l'amortissement collisionnel. La résonance disparaît si $g < \lambda$; si $g > \lambda$, elle est peu déplacée; l'amortissement collisionnel domine lorsque g/λ dépasse une certaine valeur (*fig.* 2).

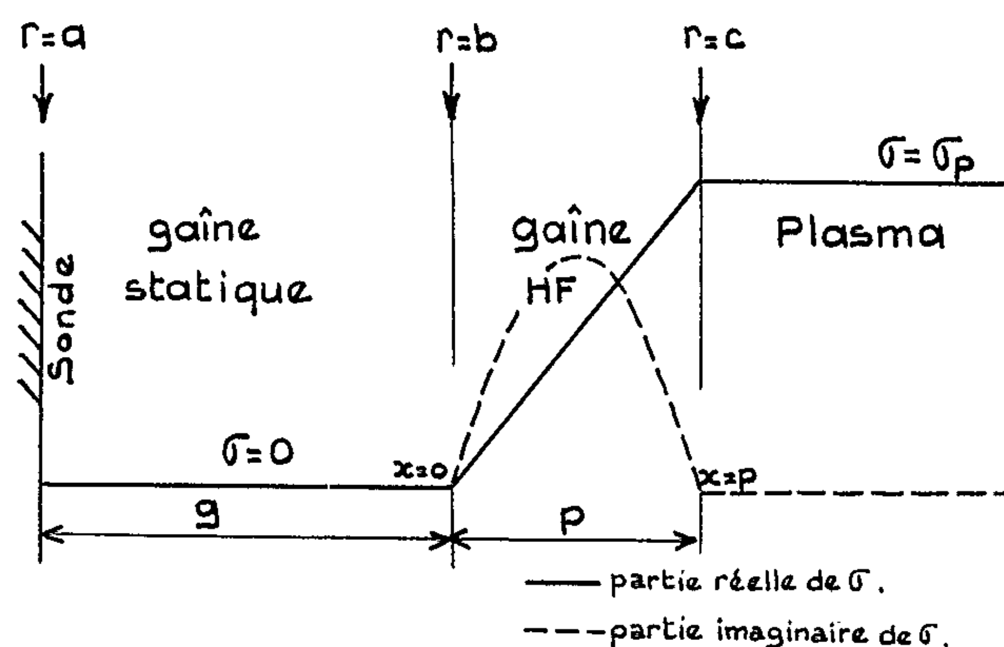


Fig. 1. — Modèle de conductivité pour la « gaine H. F. ».
La gaine statique ($\sigma = 0$) a pour épaisseur g, et la « zone de transition » l'épaisseur p.

3. *Amortissement dû au temps de transit à travers la gaine.* — En intégrant l'équation de Boltzmann par la méthode des caractéristiques sur les trajectoires *perturbées* dans la gaine, on obtient le courant de conduction H. F. dont la moyenne — nulle au premier ordre — donne au second ordre le courant redressé δI_{cc}. En supposant (comme Ichikawa) le champ statique constant dans la gaine, on trouve que δI_{cc} doit être multiplié par un facteur ξ.

Si $e\delta\Phi g/KT < 3$ et $eV_0/KT > 2$, on a

$$\delta I_{cc}=\frac{1}{4}\left(\frac{e\delta\Phi_g}{KT}\right)^2 j_s e^{-\frac{eV_0}{KT}}\xi,$$

j_s, courant de saturation électronique;
V_0, tension de polarisation;
T, température électronique;
avec

$$(5)\qquad \xi=\left(\frac{2}{\omega\tau}\right)^3\left\{\frac{\cos\omega\tau-1}{\omega\tau}+\sin\omega\tau-\omega\tau\cos\omega\tau+\frac{3}{4}\sin 2\omega\tau-\frac{\omega\tau}{4}\cos 2\omega\tau+\frac{3(\cos 2\omega\tau-1)}{8\omega\tau}\right\},$$

où $\tau = g\,(eV_0/2\,m)^{-1/2}$ est le temps de transit maximal dans la gaine.

On voit (*fig.* 3) que $\xi \simeq 1$ lorsque $\omega\tau < 1$, soit

$$\frac{\omega}{\omega_p} < \frac{\lambda}{g\sqrt{2}}\left(\frac{e\mathrm{V}_0}{\mathrm{KT}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Lorsque $\omega\tau \gg 1$, $\xi \simeq -(8/\omega^2\tau^2)(\cos\omega\tau + \cos 2\omega\tau)$, résultat qualitativement en accord avec celui d'Ichikawa ([3]) :

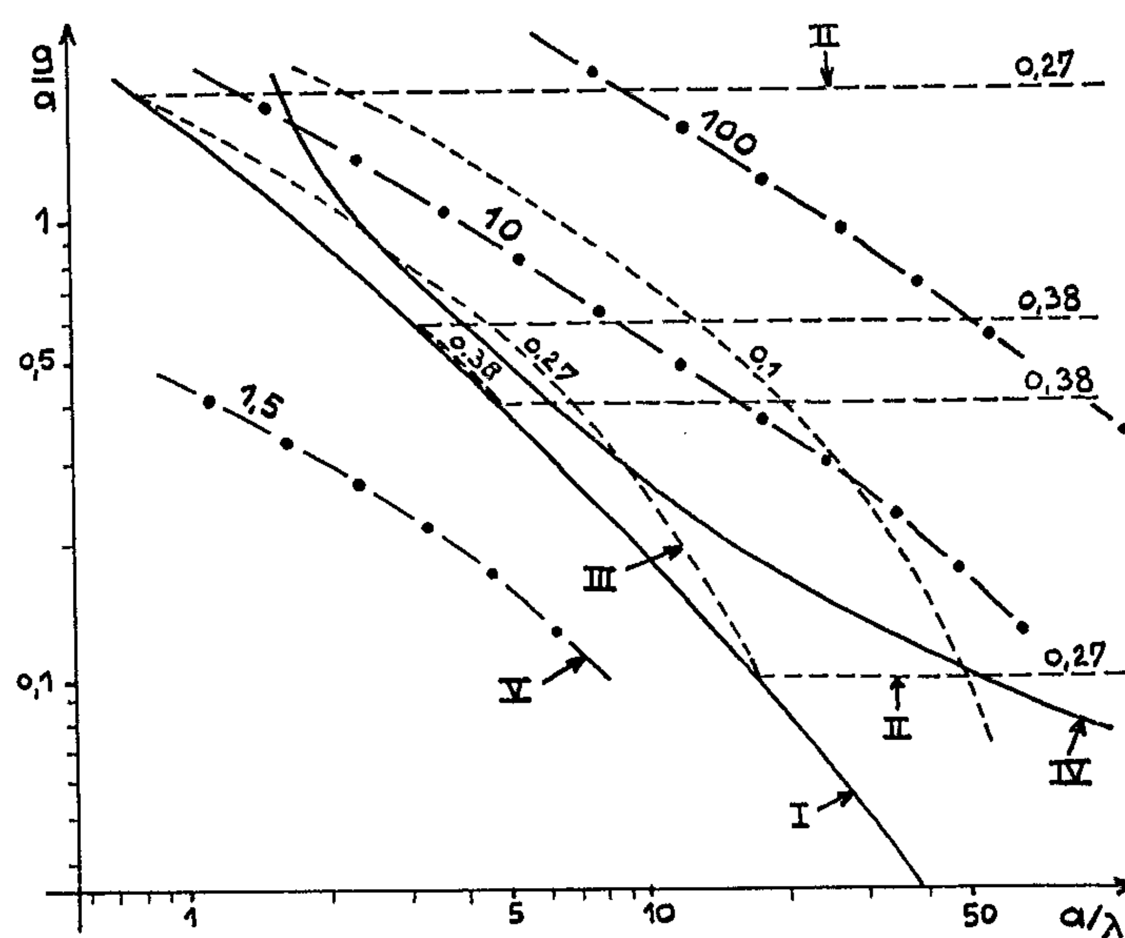


Fig. 2.

Courbe I : Limite non collisionnelle, au-dessous de laquelle la résonance H. F. disparaît;
» II : Limites collisionnelles (inférieure et supérieure) pour $\nu/\omega_p = 0{,}38$ et $0{,}27$, entre lesquelles la résonance peut exister;
» III : L'amortissement est collisionnel *à droite* de ces courbes, non collisionnel *à gauche*;
» IV : Effet du temps de transit à travers la gaine. L'amortissement n'est plus négligeable *à droite* de cette courbe. Par exemple $\xi = 0{,}5$ pour $e\mathrm{V}/\mathrm{KT} = 50$ et $g/a = 0{,}5$;
» V : Points de fonctionnement de la sonde pour $e\mathrm{V}/\mathrm{KT} = 1{,}5$, 10 et 100.

Lorsque $\omega = \omega_{\mathrm{R}} = \omega_p\,[g/(a+g)]^{1/2}$, $\omega\tau$ est donné par

$$(6)\qquad (\omega\tau)^2 = 2\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2\left(\frac{\mathrm{KT}}{e\mathrm{V}_0}\right)\frac{\left(\frac{g}{a}\right)^3}{\left(1+\frac{g}{a}\right)}.$$

Le diagramme de Chen ([4]) fournit $e\mathrm{V}_0/\mathrm{KT}$ connaissant a/λ et g/a On calcule $\omega\tau$ au moyen de (6) pour chaque point de fonctionnement (*fig.* 2) et ξ au moyen de (5) (*fig.* 3).

4. *Conclusions sur l'utilisation de la sonde H. F.* — On voit, d'après (4), que la résonance H. F. peut, comme on sait, disparaître à cause des collisions (quand $\omega_R \sim \nu$ et quand $\omega_R \sim \omega_p$) mais aussi à cause de l'effet non collisionnel dû à ψ. On voit également (*fig.* 2) le domaine où l'effet des collisions domine.

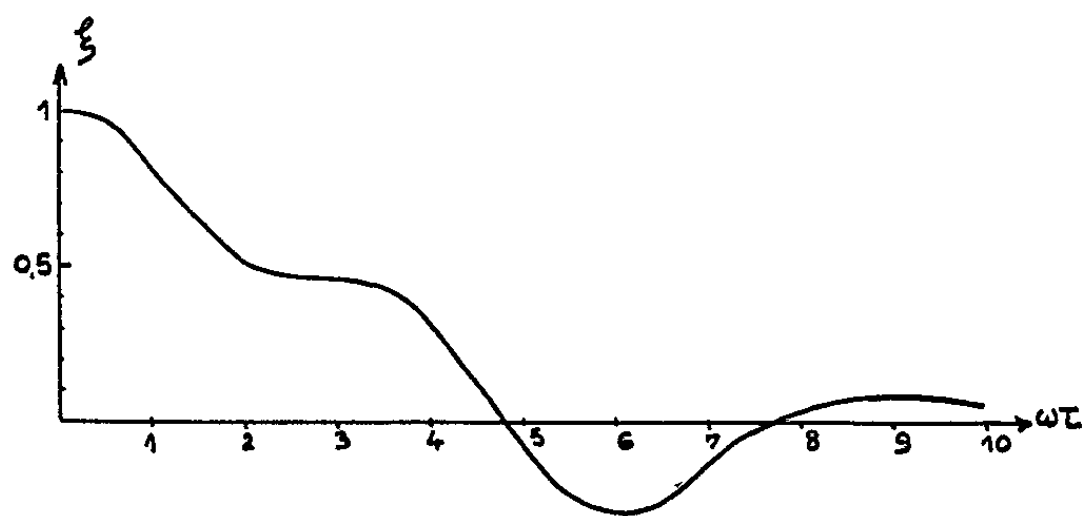


Fig. 3. — Amortissement dû au temps de transit à travers la gaine.

La résonance du courant continu existe pratiquement entre les mêmes limites que la résonance H. F., car ξ n'est petit que pour des polarisations. très élevées (premier zéro pour $eV_0/KT > 100$). Cependant, l'amortissement supplémentaire dû au temps de transit dans la gaine n'est négligeable qu'en deça de la courbe IV (*fig.* 2).

Devant se placer dans une zone où l'amortissement non collisionnel n'est pas trop sévère, on ne peut éviter l'effet du temps de transit dans la gaine (*fig.* 2), qui d'ailleurs ne compromet pas l'existence de la résonance.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) P. Rolland, PA. IG *n*/RT, p. 399.
(2) A. Messiaen, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1710; C. E. N., Saclay, PA. IG *n*/RT, 288 et 346.
(3) Y. Ichikawa, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3434.
(4) F. F. Chen, *J. Nuclear Energy*, Part C, 7, n° 1, 1965, p. 51.

(*Services de Physique appliquée, Service d'Ionique générale, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Fréquencemètre très basse fréquence utilisant un capteur magnétique.* Note (*) de MM. **Michel Cadier**, **Jean Nadal** et **Yvon Surchamp**, transmise par M. Léopold Escande.

La mesure de la fréquence d'un signal sinusoïdal au moyen d'un circuit à fer saturé est obtenue, après redressement, à partir de la valeur moyenne des signaux de forme rectangulaire recueillis au secondaire de ce circuit. La difficulté de mesure aux très basses fréquences provient des constantes de temps importantes, résultant de la faible largeur des signaux rectangulaires par rapport à la demi-période.

Le dispositif proposé consiste à recréer, par des circuits électroniques appropriés, une image des signaux rectangulaires dont la largeur est multipliée par une quantité constante, indépendante de la valeur de la fréquence.

Dans une précédente Note, l'un d'entre nous [1] a présenté les conditions de fonctionnement du capteur magnétique. La largeur du signal rectangulaire, fournie par ce dispositif, est essentiellement fonction de deux facteurs :

— l'amplitude du signal dont on veut mesurer la fréquence;

— la nature du matériau magnétique utilisé.

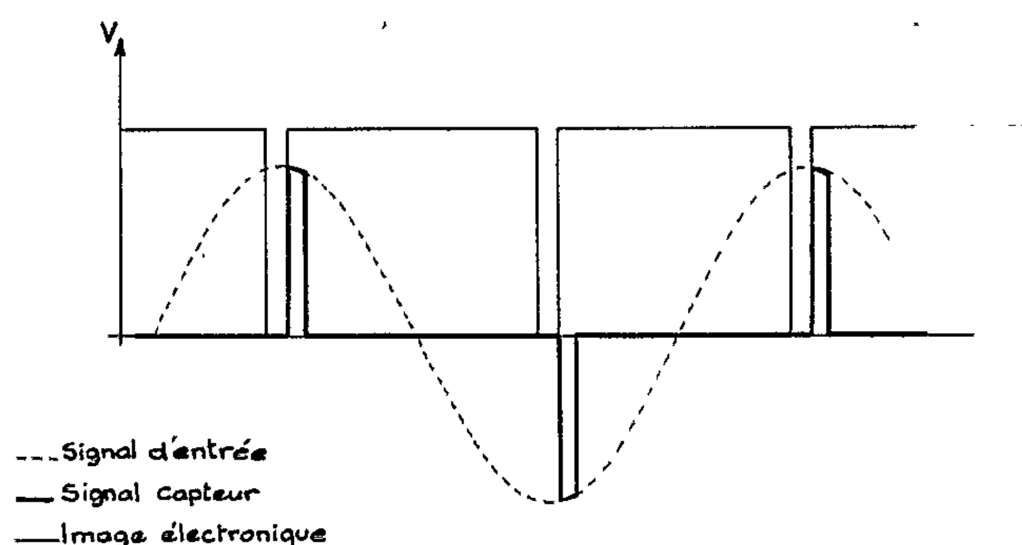


Fig. 1.

Les conditions d'utilisation du capteur fixent, pour chaque valeur de la fréquence, une amplitude minimale du signal appliqué à l'entrée du dispositif, donc une valeur maximale pour la largeur du signal rectangulaire obtenu à la sortie. Cette valeur maximale est indépendante de la fréquence, si la tension d'alimentation reste dans les limites du pourcentage de variation prévu.

Le second facteur intervient, pour un matériau donné si la largeur du cycle d'hystérésis dynamique se modifie en fonction de la fréquence. Dans la mesure où ce phénomène est négligeable, on peut considérer que la largeur des signaux rectangulaires n'est fonction que de l'amplitude du signal.

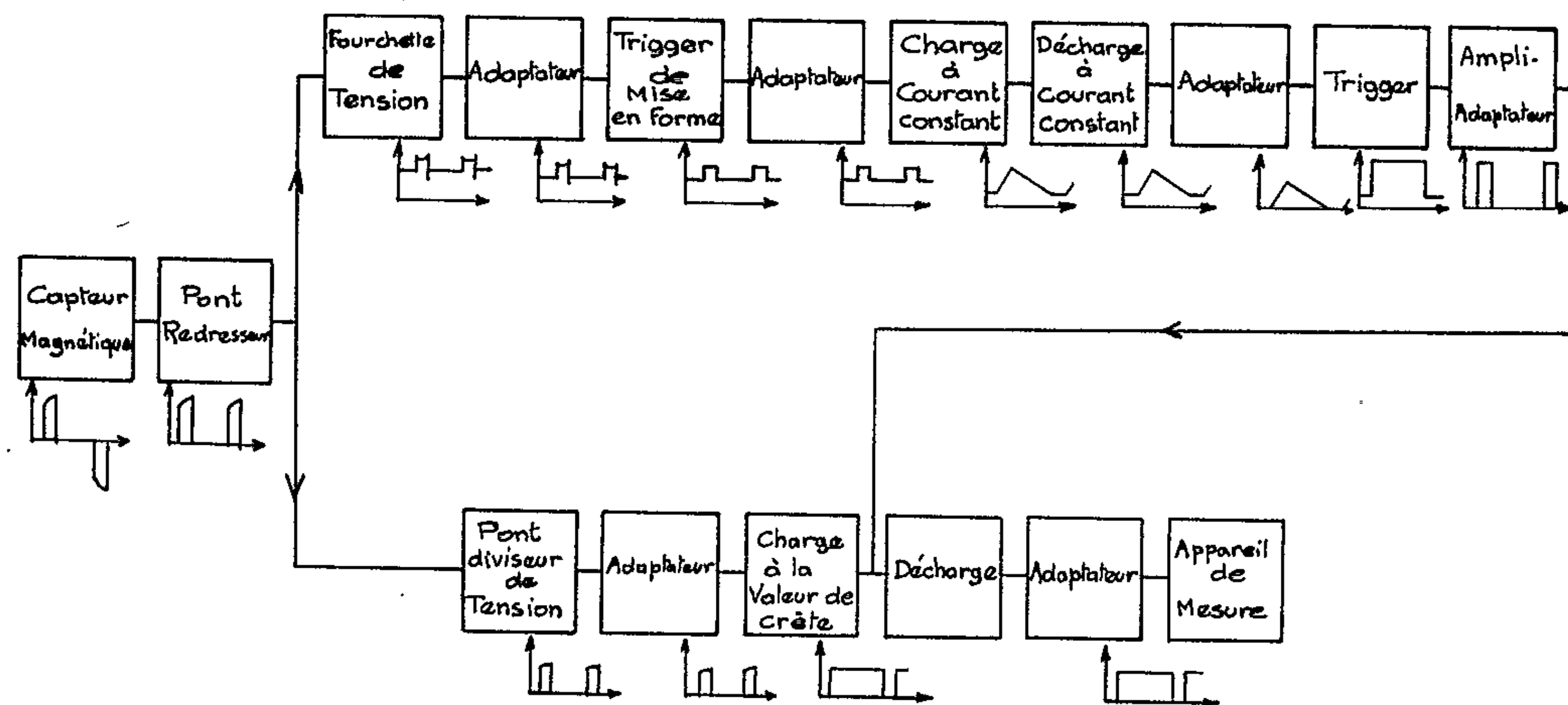


Fig. 2.

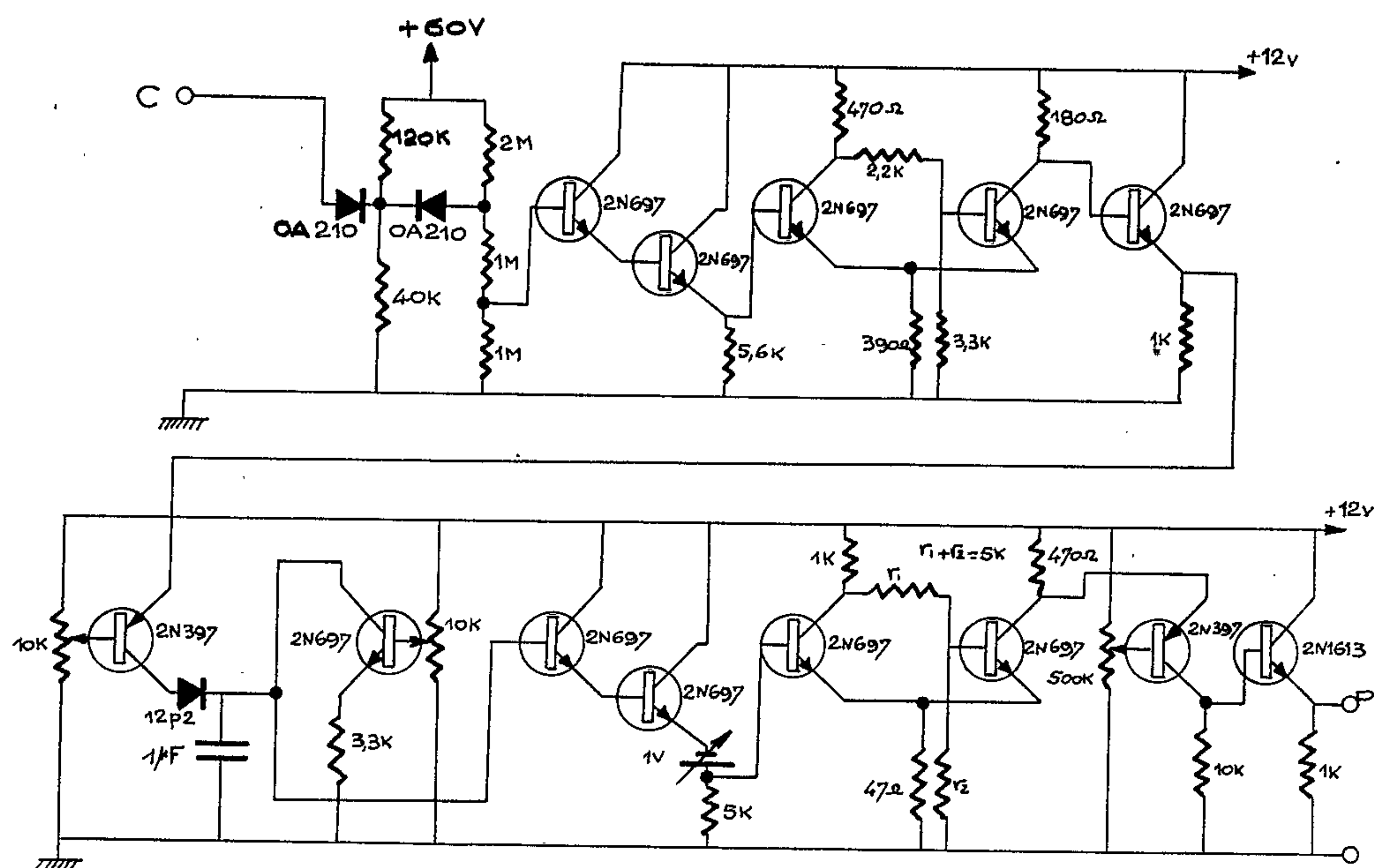


Fig. 3.

Il est donc possible de multiplier la largeur des signaux rectangulaires par un facteur constant, de manière à leur donner une durée à peine inférieure à la demi-période, pour le cas le plus critique (signal d'entrée de valeur minimale).

Nous donnons sur la figure 1 le principe du dispositif. La valeur moyenne des créneaux ainsi obtenus peut être déterminée, sans constante de temps importante, même aux très basses fréquences.

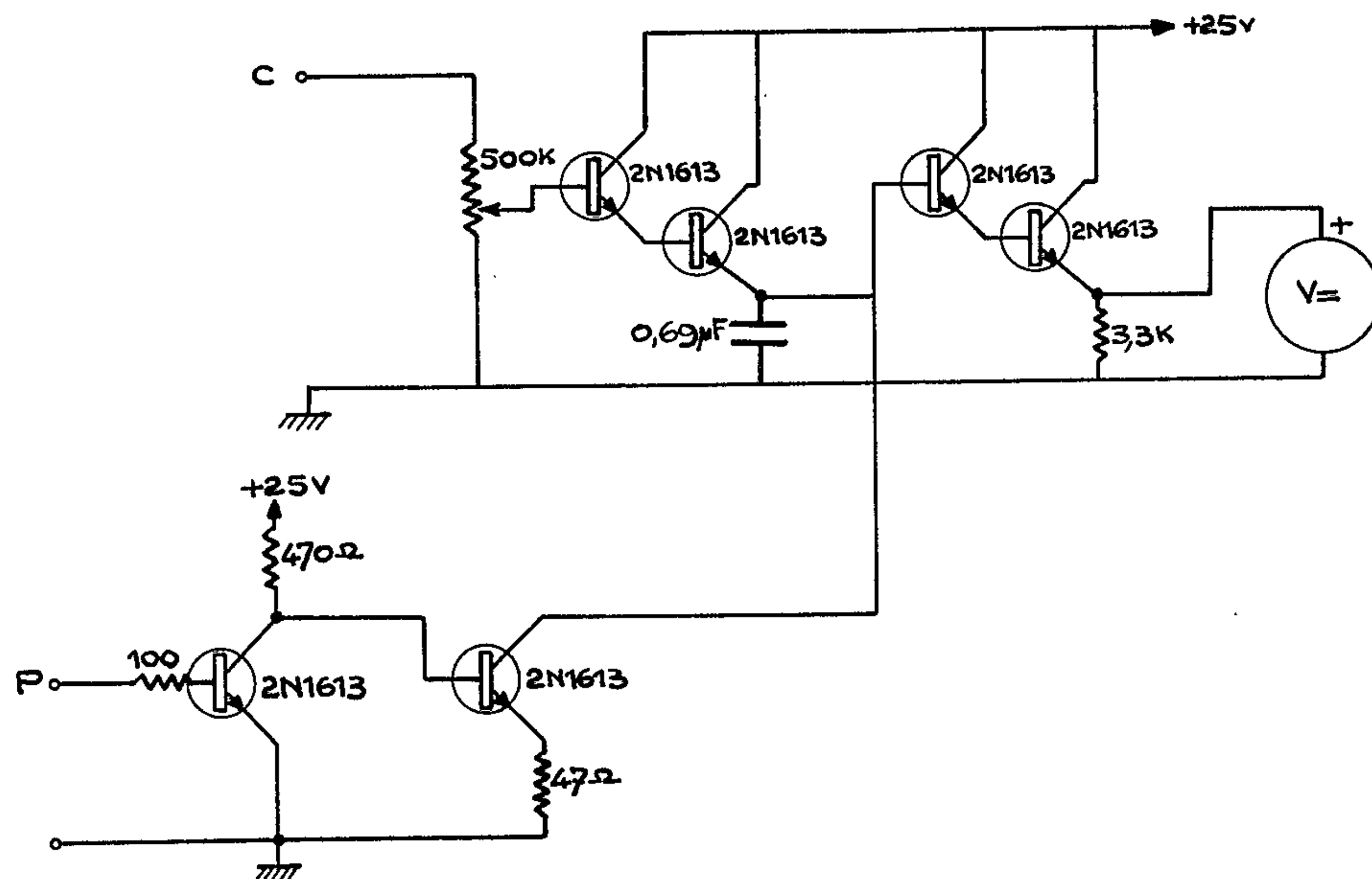


Fig. 4.

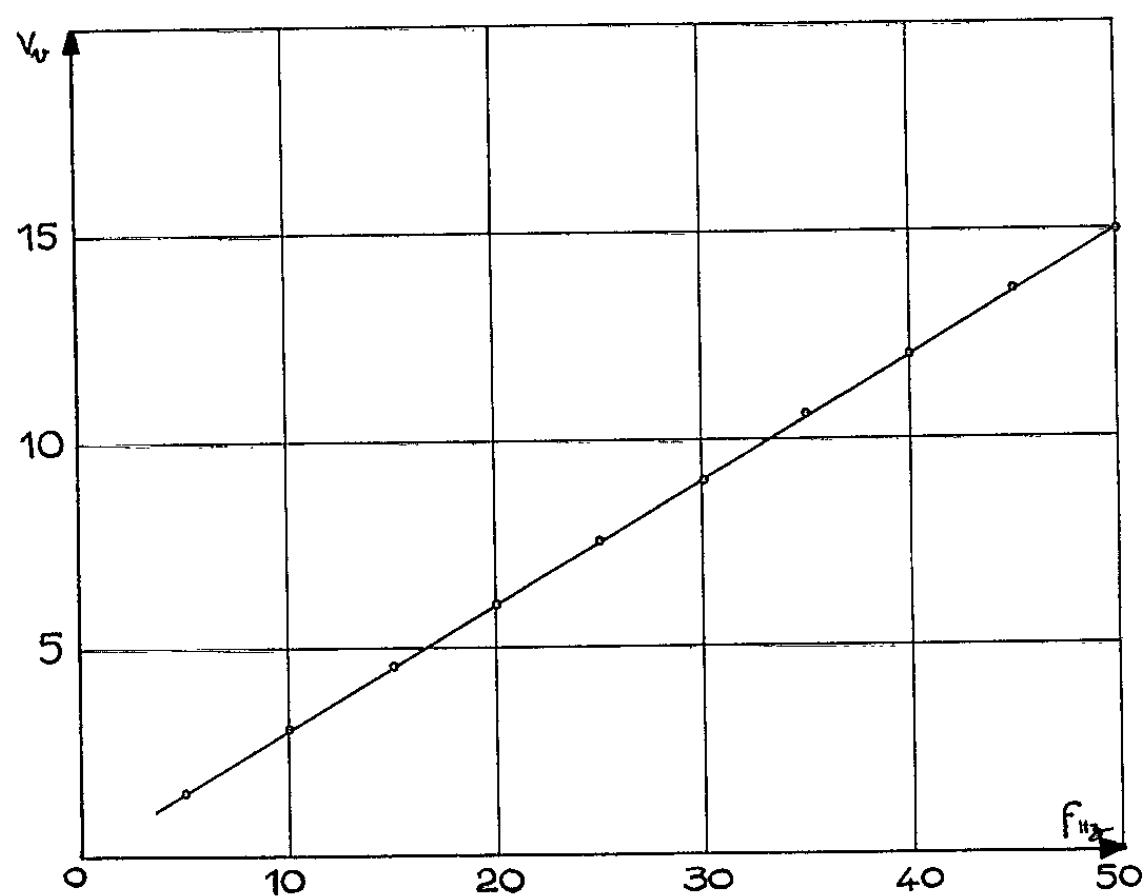


Fig. 5.

La réalisation du fréquencemètre dont nous donnons un schéma bloc (*fig.* 2) comporte trois éléments principaux :

— le capteur magnétique;

— le multiplicateur de largeur du signal rectangulaire;

— l'adaptateur d'amplitude du signal rectangulaire.

Les deux derniers éléments sont constitués par des circuits transistorisés dont nous fournissons les schémas.

Le multiplicateur de largeur (*fig.* 3) est essentiellement constitué par un système de charge et de décharge à courant constant d'un condensateur.

L'adaptateur d'amplitude (*fig.* 4) donne l'amplitude voulue au signal de sortie, à partir de la charge d'un condensateur effectuée à la valeur de crête du signal fourni par le capteur.

Les résultats obtenus dans le domaine des très basses fréquences font apparaître une précision du dispositif généralement supérieure à 1 %. Nous donnons sur la figure 5 la courbe d'étalonnage correspondante.

Les essais effectués mettent en évidence les principales caractéristiques de ce fréquencemètre :

— rapidité de réponse égale à une demi-période;

— bonne linéarité aux très basses fréquences;

— faible perturbation provoquée par la présence d'harmoniques dans le signal d'entrée.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) Y. Surchamp et J. Estival, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5187.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur un appareil permettant de détecter le déphasage du terme fondamental de deux tensions alternatives de même fréquence quelles que soient la forme et les fluctuations d'amplitude des tensions.* Note (*) de MM. **Jacques Odin**, **Émile Pillet** et **Hugues Vermeille**, transmise par M. Louis Néel.

L'appareil construit permet d'éliminer les erreurs dues aux harmoniques sur le déphasage entre deux tensions. Il présente l'avantage, sur les amplificateurs accordés, de supprimer l'influence des variations de fréquence.

Il est possible d'utiliser des amplificateurs accordés pour éliminer les termes harmoniques d'une tension alternative. Ce procédé présente un défaut quand on l'utilise avant une détection de phase : ces amplificateurs donnent à celle-ci une rotation très importante autour de la fréquence d'accord.

1 2 5 6 6 6
ENTREE
SORTIE SINUSOÏDALE
3 4

Fig. 1.

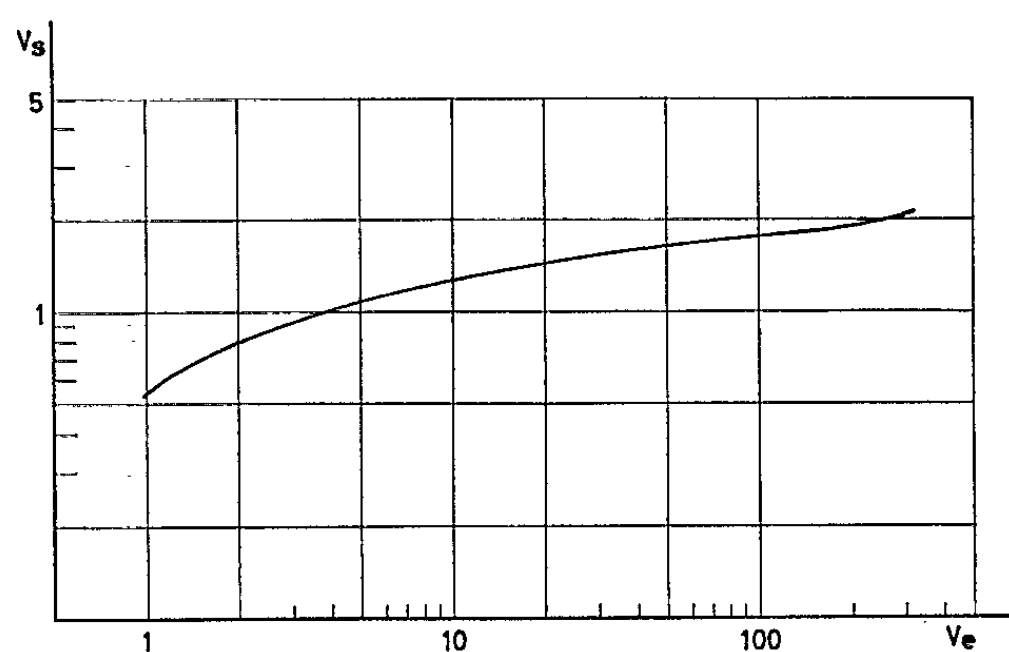


Fig. 2.

C'est pour remédier à cet inconvénient qu'à été conçu le dispositif suivant.

L'appareil construit comporte deux parties principales :

— un ensemble d'élaboration des signaux étudiés par élimination des harmoniques;

— un détecteur de phase proprement dit.

L'ensemble d'élaboration des signaux permet d'obtenir deux tensions sinusoïdales représentant le terme fondamental des grandeurs d'entrée. Ceci est réalisé par coupure des différents harmoniques; procédé qui permet de maintenir très sensiblement constant le déphasage parasite entre la tension sinusoïdale de sortie et le terme fondamental de la tension d'entrée malgré les variations de fréquence qu'il peut présenter.

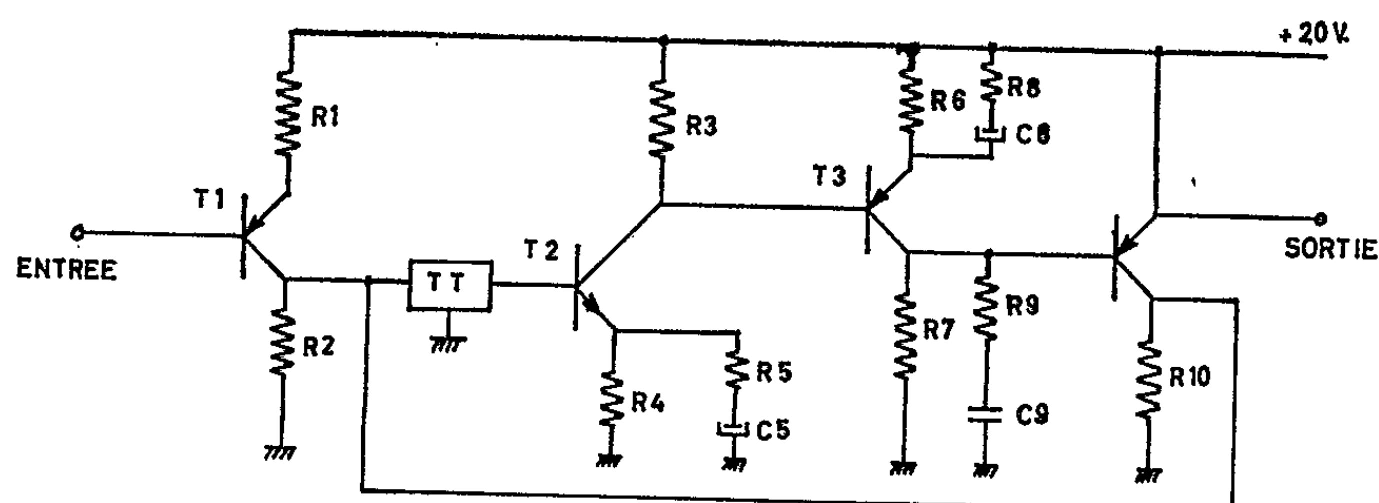


Fig. 3.

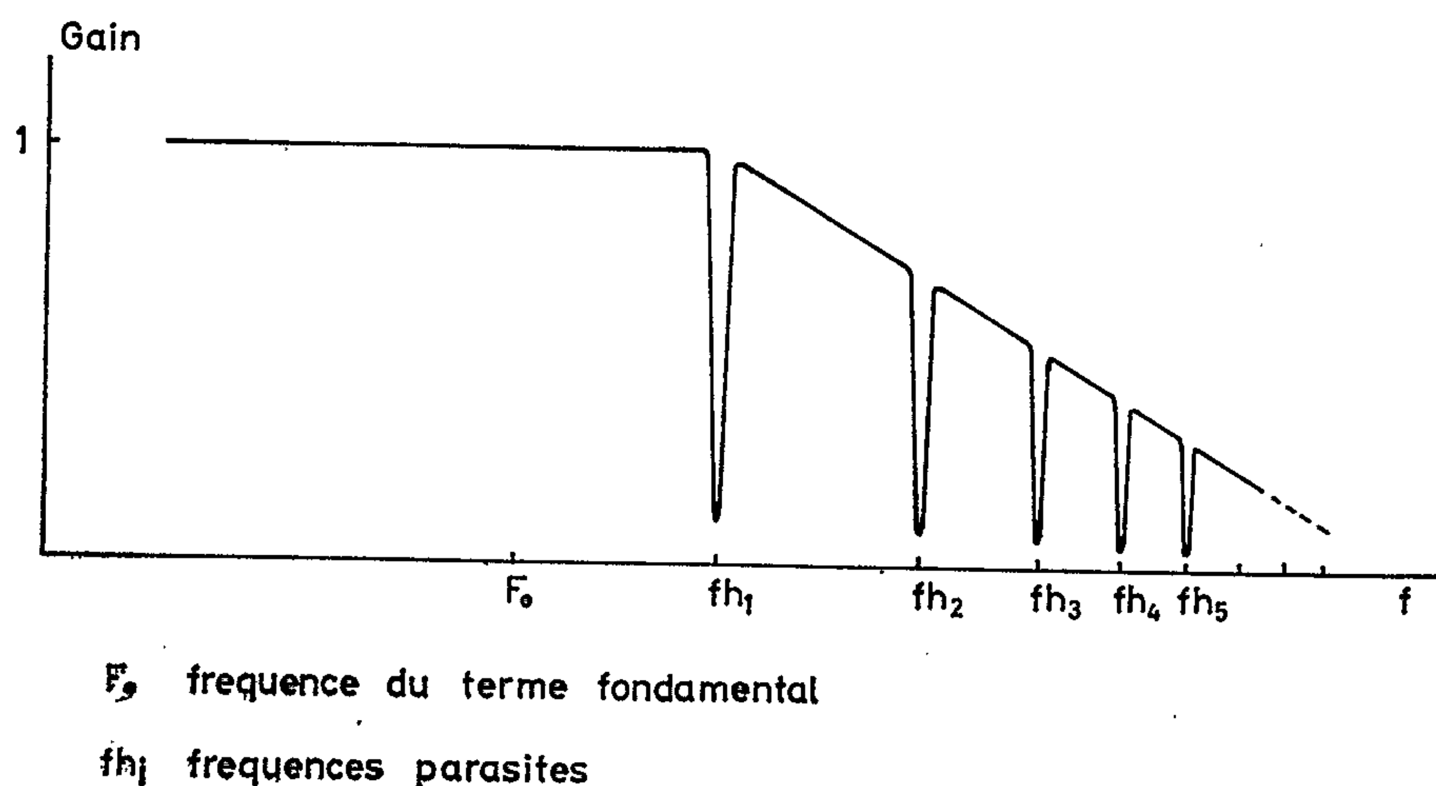


Fig. 4.

Cette partie comprend deux chaînes identiques. Le schéma fonctionnel d'une de ces chaînes est donné par la figure 1.

Deux étages atténuateurs 1 et 2 sont pilotés par deux détecteurs 3 et 4 alimentés respectivement par les tensions prises à l'entrée et à la sortie de la chaîne. Ce montage permet d'alimenter les circuits qui suivent les atténuateurs par des tensions d'amplitude sensiblement constante et indépendante du niveau d'entrée ainsi que le montre la courbe V_{sortie}, $f(V_{entrée})$ (*fig.* 2).

Le signal stabilisé en amplitude à la sortie de l'atténuateur 2 alimente un filtre passe-bas 5 et un groupe d'étages « filtre » 6. Ces étages sont

constitués par des amplificateurs de gain 1 possédant une fréquence de coupure accordée par un filtre en double Té. Le schéma d'un étage est donné par la figure 3.

Il est possible de disposer le nombre d'étages « filtre » désiré suivant le nombre de fréquences parasites à éliminer.

Ces différents étages ont une atténuation de 40 dB pour leur fréquence d'accord.

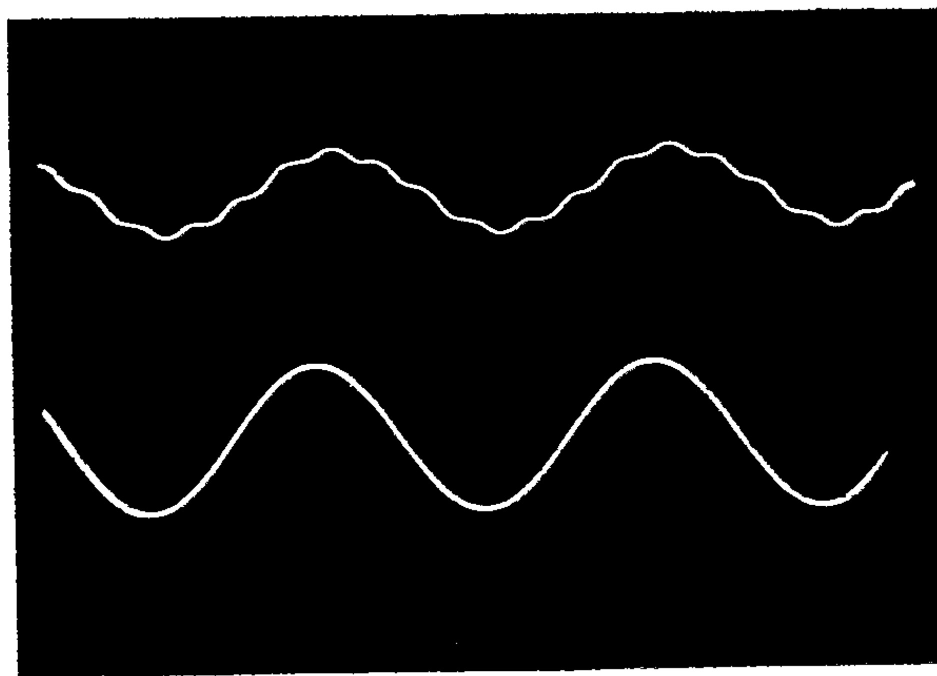


Fig. 5.

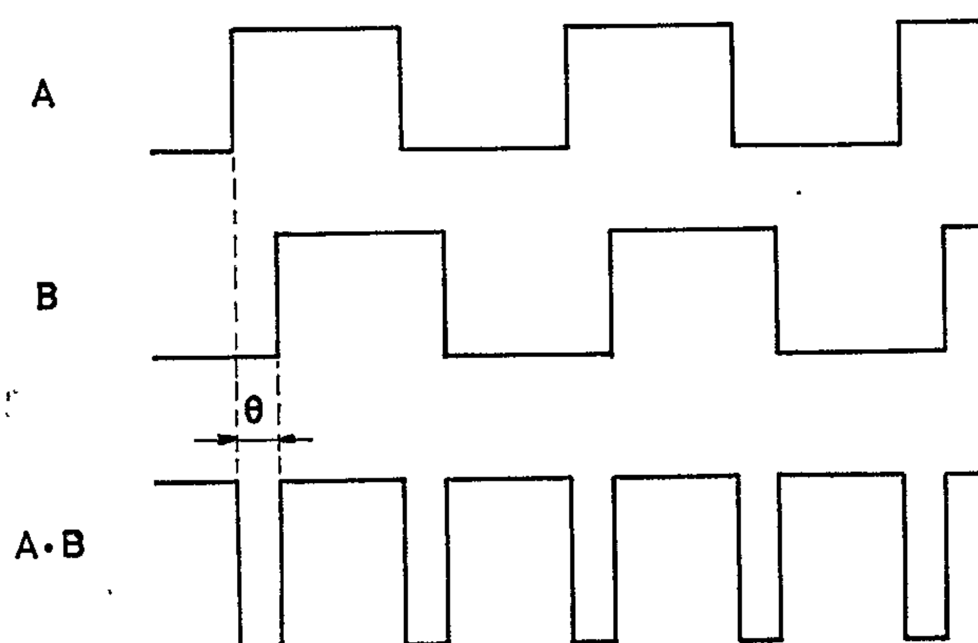


Fig. 6.

Le gain de l'ensemble, en fonction de la fréquence, est donné par la figure 4.

Le cliché (*fig.* 5) montre l'élimination de fréquence parasite entre l'entrée et la sortie d'une des deux chaînes.

L'élimination des fréquences parasites permet d'éviter les erreurs de déphasage provoquées par ces grandeurs sur les détecteurs de phase qui déterminent généralement le passage au zéro des valeurs dont on veut obtenir le déphasage.

A la sortie des deux chaînes, nous disposons de deux tensions sinusoïdales d'amplitude constante, chacune d'elles représentant à un déphasage constant près le terme fondamental des entrées.

Le détecteur de phase qui est alimenté par ces tensions n'a pas besoin d'une importante plage de linéarité. Chaque sinusoïde est écrêtée et par le produit logique, on obtient la valeur moyenne de la tension de sortie des créneaux obtenus schématisée sur la figure 6 :

$$A\left(\frac{\pi}{2} - \theta_i + \rho\right),$$

A, constante de l'appareil;
θ_i, déphasage des entrées;
ρ, différence des déphasages parasites de chaque voie, constante de l'appareil.

L'appareil construit a permis de détecter le déphasage de deux grandeurs, alternatives à 50 Hz. Six étages « filtre » éliminent les harmoniques des signaux d'entrée. Le détecteur délivre une tension dont la valeur moyenne varie de + 15 à — 15 V quand le déphasage varie de 0 à 180°.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(*Laboratoire d'électrotechnique, Institut Polytechnique, 44, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Application de la méthode de la réflexion totale atténuée, à la détermination des constantes optiques du cyclohexane à l'intérieur de la bande de valence* ν(C—H). Note (*) de Mlles **Janine Dayet** et **Hélène Etchart**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons monté un appareil destiné à appliquer la méthode de la réflexion totale atténuée à la détermination des constantes optiques d'un liquide. L'application en a été faite au cyclohexane.

La méthode de la réflexion totale atténuée (R. T. A.), proposée par Fahrenfort, est utilisée pour mesurer les constantes optiques de liquides et de solides ([1]). Elle repose sur la détermination du facteur de réflexion à la surface de séparation entre un milieu transparent de haut indice et

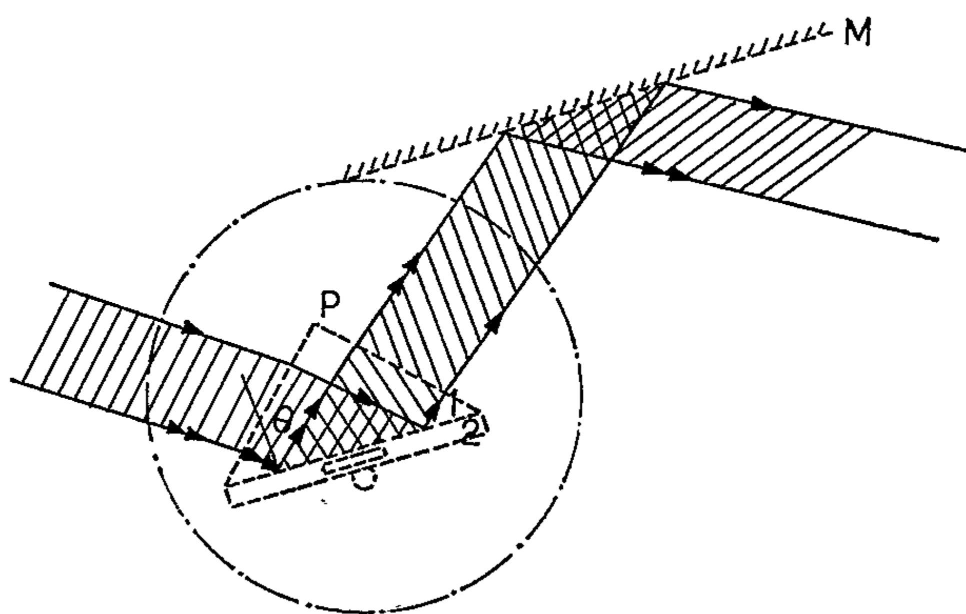


Fig. 1. — Montage de la cuve R. T. A. sur le goniomètre.
P, prime; M, miroir plan.

un corps absorbant de bas indice, sous un angle d'incidence supérieur à l'angle limite. La mesure de ce facteur de réflexion, sous deux angles d'incidence différents, permet de calculer les deux constantes.

Nous allons décrire l'appareil de mesure et préciser la méthode, puis donner les résultats relatifs au cyclohexane entre 3,35 et 3,54 μ.

1. *Appareil de mesure.* — Nous utilisons un spectrographe Perkin-Elmer à simple faisceau, déjà muni d'un goniomètre ([2]), utilisé pour mesurer des indices de réfraction de solides et de liquides transparents par les méthodes du prisme ou du réfractomètre d'Abbe. Nous avons construit une cuve à réflexion (*fig.* 1). Le prisme P, rectangle isocèle, en trisulfure d'arsenic d'indice n_1, forme la face de la cuve de haut indice. Le support constitue l'autre face et un joint en caoutchouc ou en téflon de 2 mm d'épaisseur ferme les faces latérales. Le trajet d'un faisceau de lumière parallèle est indiqué sur la figure; son angle d'incidence sur la surface de séparation

est θ. Le liquide absorbant s'introduit dans la partie 2; son indice complexe s'écrit $n_2 - i\varkappa_2$. L'indice n_1 du trisulfure d'arsenic est voisin de 2,4 dans la région examinée.

On étudie ici le rayonnement polarisé perpendiculairement au plan d'incidence au moyen d'un polariseur à lames de sélénium.

2. *Principe des mesures.* — Les formules employées ont déjà été démontrées dans une publication antérieure (³). Le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence et nous mesurons le facteur de réflexion $R_\perp$

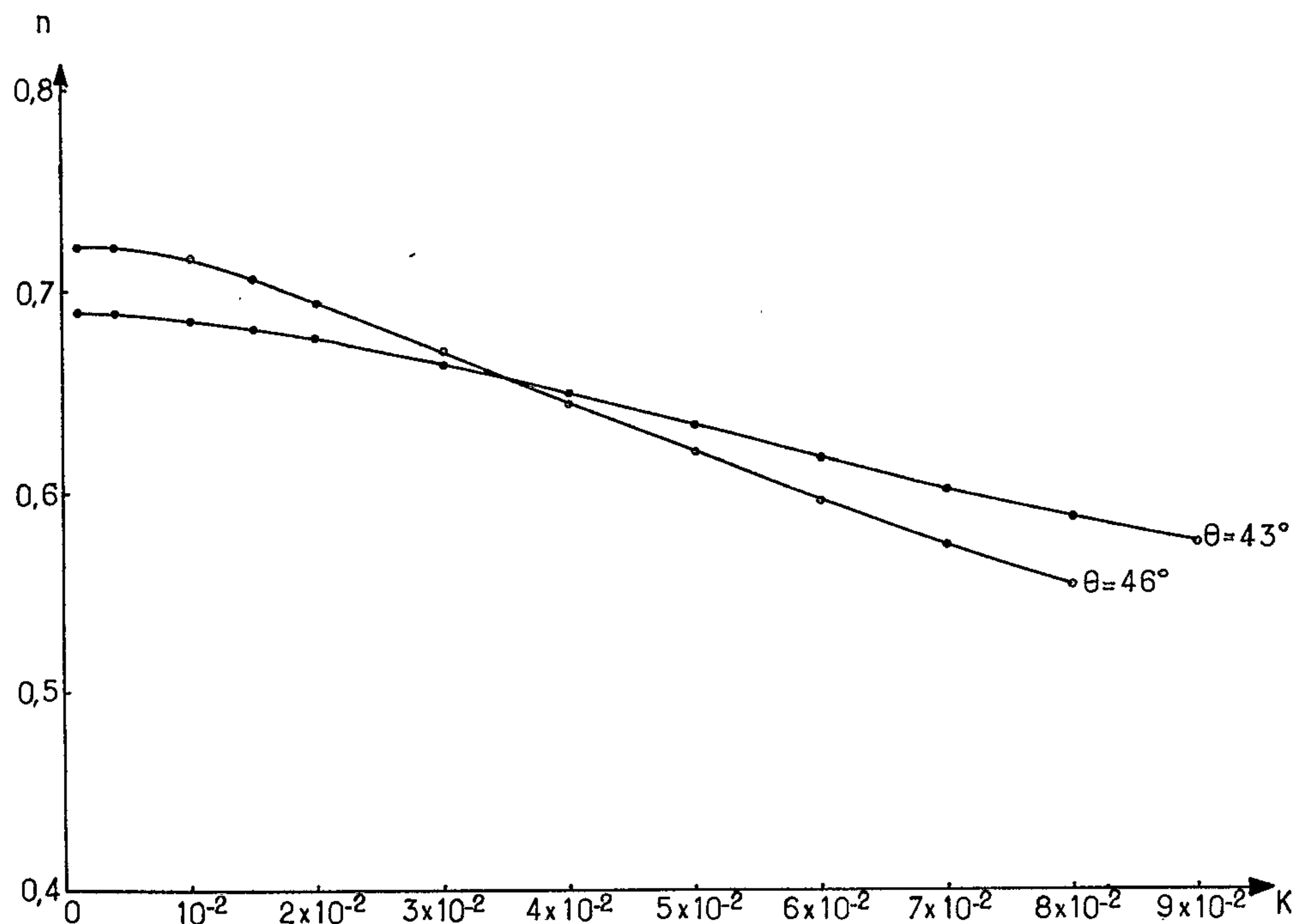


Fig. 2. — Abaques pour les valeurs $\theta = 43°$ (R = 0,585) et $\theta = 46°$ (R = 0,695). Le point d'intersection nous fournit les valeurs suivantes :

$$\chi = \frac{\varkappa_2}{n_1} = 3{,}6.10^{-2}, \qquad n = \frac{n_2}{n_1} = 0{,}655 \text{ à } 3{,}44\,\mu.$$

que nous enregistrons en fonction de la longueur d'onde, pour deux angles θ voisins, mais différents. Préalablement, nous avons calculé des diagrammes portant en ordonnée le facteur de réflexion $R_\perp$ en fonction de l'indice de réfraction relatif $n = n_2/n_1$ pour une succession de valeurs de $\varkappa = \varkappa_2/n_1$. Des mesures faites près de l'angle critique se montrent nécessaires pour une bonne précision. Sur les diagrammes, une valeur expérimentale de $R_\perp$, pour un angle θ, est liée à un certain nombre de couples de valeurs n et $\varkappa$, que nous portons l'une en abscisse et l'autre en ordonnée sur un abaque. Une autre valeur expérimentale de $R_\perp$, pour un autre angle θ, fournit un autre abaque et à l'intersection des deux courbes, on lit le seul groupe n, $\varkappa$ qui correspond à l'expérience (*fig.* 2).

3. *Application au cyclohexane* (*fig.* 3). — Le cyclohexane possède deux bandes de valence ν(C—H), l'une forte à 2 857 cm^{-1}, l'autre très forte à 2 924 cm^{-1}. L'absorption se montre si intense qu'il est très difficile de

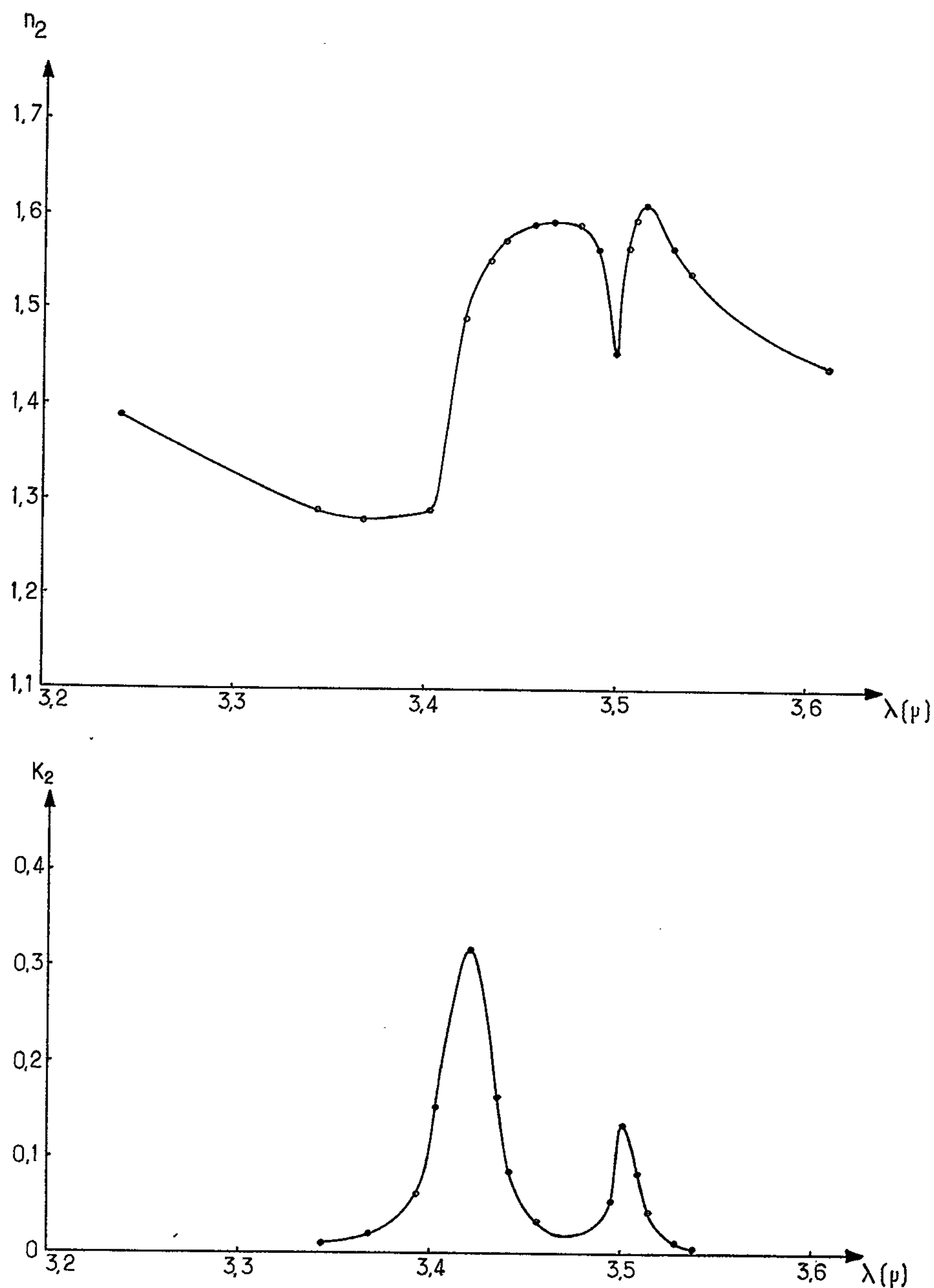


Fig. 3. — Constantes optiques du cyclohexane.

mesurer l'intensité de ces bandes par absorption. La méthode précédente nous permet de déterminer n_2 et $\varkappa_2$ sans difficulté, dans la région de forte absorption, avec une précision qui atteint 2 % dans les meilleures conditions. Dans les ailes, au contraire, la précision devient très médiocre;

mais $\varkappa_2$ étant petit, les formules générales peuvent être remplacées, avec une approximation suffisante, par des formules plus simples. L'accord avec les valeurs obtenues à l'extérieur de la bande ([4]) se montre satisfaisant.

La courbe, donnant $\varkappa_2$ en fonction de ν, nous a permis de calculer l'intensité globale des deux bandes. Nous obtenons $A = 5{,}07.10^5\ \text{cm}^{-2}$; valeur en bon accord avec celle déjà mesurée par la méthode de la dispersion ([5]) qui donnait $A = 4{,}9.10^5\ \text{cm}^{-2}$.

4. *Conclusion.* — La méthode précédente se montre très utile pour la mesure de l'indice de réfraction dans une région où l'absorption est trop forte pour la méthode interférentielle, et trop faible pour les procédés de réflexion normale.

La construction des abaques se montre un peu longue, mais beaucoup plus rigoureuse que les méthodes de calcul approché, proposées par certains auteurs.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

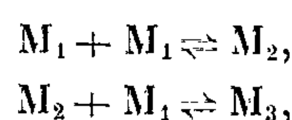
([1]) J. FAHRENFORT et W. M. VISSER, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 1103-1116.
([2]) J. VINCENT GEISSE, G. VAGNER et F. GANS, *Revue d'Optique*, n° 1, 1964, p. 15-21.
([3]) J. VINCENT GEISSE et J. DAYET, *J. Phys.*, 26, 1965, p. 66-74.
([4]) JAFFE, U. OPPENHEIM, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, n° 9, 1957, p. 782-784.
([5]) J. VINCENT GEISSE, *J. Phys.*, 26, n° 6, 1965, p. 289-297.

(*Laboratoire des Recherches Physique de la Sorbonne, Département Infrarouge, 1, rue Victor Cousin, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Méthode générale de détermination, par spectroscopie infrarouge, des constantes d'autoassociation des donneurs-accepteurs de protons.* Note (*) de M. **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Jean Lecomte.

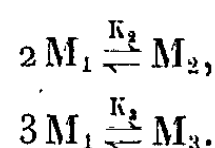
De nombreuses méthodes [(1) à (8)] ont été proposées pour la détermination, par spectroscopie infrarouge ou ultraviolette, de la constante d'association d'un complexe intermoléculaire. Nous proposons une nouvelle méthode s'appliquant à la détermination de la constante d'autoassociation de donneurs-accepteurs de protons en solution diluée.

Soit un donneur-accepteur de protons X-H en solution dans un solvant apolaire, pouvant s'autoassocier par formation de pont d'hydrogène. Si l'on représente la molécule monomère par M_1 on pourra écrire les équilibres suivants :



$$M_1 + M_1 \rightleftharpoons M_2,$$
$$M_2 + M_1 \rightleftharpoons M_3,$$

équivalents à



$$2M_1 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} M_2,$$
$$3M_1 \overset{K_3}{\rightleftharpoons} M_3.$$

Pour des solutions diluées et dans la mesure où tous les constituants se comportent de façon idéale, les constantes d'équilibre peuvent s'écrire

$$K_2 = \frac{C_2}{C_1^2}, \qquad K_3 = \frac{C_3}{C_1^3},$$

C_1, C_2, C_3, ... étant les concentrations molaires en monomère, dimère, trimère, etc. à l'équilibre.

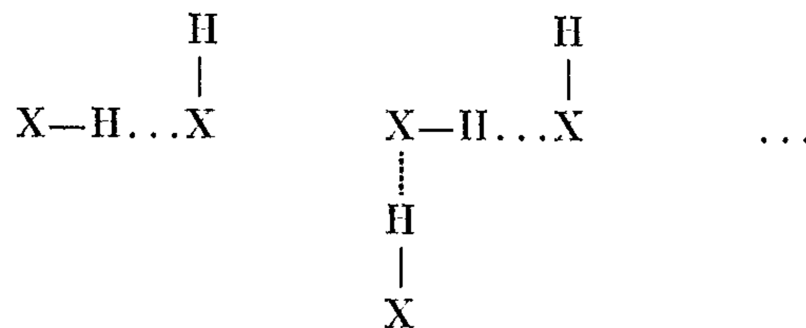
Si l'on pose :

C_t, concentration molaire totale en donneur de protons;

C_l, concentration molaire en vibrateur (X-H) libre;

C_a, concentration molaire en vibrateur (X-H...X) associé.

En attribuant aux complexes formés les structures suivantes :



On a

(1) $$C_t = C_1 + 2C_2 + 3C_3 + \ldots = C_1 + 2K_2C_1^2 + 3K_3C_1^3 + \ldots;$$

(2) $$C_l = C_1 + C_2 + C_3 + \ldots = C_1 + K_2C_1^2 + K_3C_1^3 + \ldots;$$

(3) $$C_a = C_2 + 2C_3 + \ldots\ldots\ldots = K_2C_1^2 + 2K_3C_1^3 + \ldots.$$

L'inversion de la série qui exprime C_t en fonction de C_1 donne

$$C_1 = C_t - 2K_2C_t^2 + (8K_2^2 - 3K_3)\,C_t^3 + \ldots,$$

d'où

$$C_l = C_t - K_2C_t^2 + 2(2K_2^2 - K_3)\,C_t^3 + \ldots,$$
$$C_a = K_2C_t^2 - 2(2K_2^2 - K_3)\,C_t^3 + \ldots.$$

En appliquant la loi de Beer-Lambert, quel que soit ν, on a

$$\frac{A_t(\nu)}{d} = \varepsilon_l(\nu)\,C_l + \varepsilon_a(\nu)\,C_a,$$

A_t, absorbance totale à la fréquence ν;
d, épaisseur du milieu absorbant;
$\varepsilon_l(\nu)$, coefficient molaire d'extinction correspondant au vibrateur libre;
$\varepsilon_a(\nu)$, coefficient molaire d'extinction correspondant au vibrateur associé.

Si les bandes « libres » ou « associées » sont séparées ou que la décomposition graphique ait été faite, on aura

$$\frac{A_t(\nu)}{C_t d} = \varepsilon_l(\nu)\,[1 - K_2C_t + 2(2K_2^2 - K_3)\,C_t^2 + \ldots].$$

En pratique, pour avoir une précision suffisante on appliquera la relation pour ν égal au nombre d'ondes du maximum de la bande libre (ν_1).

Si l'on trace la courbe $A_t(\nu_1)/C_t d$ en fonction de C_t et si on l'extrapole jusqu'à $C_t = 0$:

— l'ordonnée à l'origine donne $\varepsilon_l(\nu_1)$;
— la pente à l'origine donne $-K_2\varepsilon_l(\nu_1)$, d'où K_2;
— la courbure à l'origine donne $4(2K_2^2 - K_3)\,\varepsilon_l(\nu_1)$, d'où K_3.

C'est ce dernier terme qui permet de supposer l'existence d'associations supérieures à l'ordre 2.

Précision de la méthode. — La mesure des concentrations C_t est faite uniquement par pesée, le volume de la solution étant déterminé par mesure de sa masse volumique, les concentrations sont alors connues avec une erreur négligeable. La détermination de d se fait par la méthode interférentielle, d se trouve donc connu avec une grande précision. La seule erreur expérimentale importante est celle commise dans la mesure de l'absorbance $A_t(\nu_1)$; d et C_t sont toujours choisis de telle sorte que la transmittance $T_t(\nu_1)$ conserve sensiblement la même valeur dans toutes les expériences d'une même série, par suite, l'erreur sur $T_t(\nu_1)$ reste toujours la même et, de ce fait, n'intervient pas dans les déterminations de K_2.

L'écart de reproductibilité dT, due à la lecture d'une mesure de T pour un maximum d'absorption, est :

$$dT = \pm 0{,}2.10^{-2}\ (\pm 0{,}2\ \%)\ \text{environ},$$

d'où

$$\frac{dA}{A} = \pm \frac{1}{200}.$$

La précision, avec laquelle est finalement obtenue K_2, est une question de cas d'espèce.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) E. D. Becker, *Spect. Acta*, 17, 1961, p. 436.
(2) A. H. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2703.
(3) J. A. A. Ketelaar et coll., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70, 1951, p. 499 et 71, 1952, p. 1104.
(4) S. Nagakura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3070.
(5) C. P. Nash, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 950.
(6) I. Prigogine, *Académie Royale de Belgique*, 20, 1943.
(7) P. Pineau, *Thèse*, Bordeaux, 1961.
(8) H. Tsubomura, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2130.

(*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire de la Faculté des Sciences de Nantes*, 38, *Bd Michelet, Nantes, Loire-Atlantique*).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption infrarouge du sous-sulfure de carbone à l'état liquide.* Note (*) de M. **Alpha O. Diallo**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre d'absorption infrarouge sous une faible résolution du sous-sulfure de carbone liquide, préparé par la réduction du sulfure de carbone entre électrodes de charbon parcourues par un courant de 10 A, est étudié qualitativement dans la région spectrale de 2 à 15 μ.
Les bandes de vibration observées sont comparées sommairement à celles du sous-oxyde de carbone, qui a fait l'objet d'une étude antérieure.

Une analyse récente du spectre d'absorption infrarouge du sous-oxyde de carbone (C_3O_2) ([1]) nous a montré qu'il était désirable d'appliquer la même étude au sous-sulfure de carbone (C_3S_2) qui n'a pas encore attiré l'attention des expérimentateurs utilisant des méthodes physiques. Les informations qu'on pourrait en recueillir sont particulièrement utiles, car seule la méthode spectroscopique a mis en évidence de manière définitive la forme linéaire et symétrique de C_3O_2.

Préparation. — Le procédé expérimental utilisé est une adaptation de la méthode de Lengyel ([2]), qui consiste à réduire la vapeur de CS_2 au moyen d'un arc électrique produit entre électrodes de charbon parcourues par un courant d'intensité variant entre 10 et 30 A.

Le sulfure de carbone à utiliser est distillé sur chlorure de calcium et le distillat est recueilli sur de l'anhydride phosphorique.

La totalité de la réaction est effectuée dans un ballon rond muni de trois cols, dont deux diamétralement opposés sont destinés à l'introduction des électrodes et le troisième à l'adaptation d'un réfrigérant ascendant.

Ce système communique avec un deuxième ballon contenant le sulfure de carbone par une tubulure latérale avec robinet de sécurité. On évacue complètement le ballon de réaction et distille progressivement le sulfure après avoir établi le courant. Dès qu'il y a suffisamment de vapeur dans le ballon, l'arc s'amorce spontanément.

Le système est refroidi pendant toute la durée de l'opération par un courant d'air comprimé. La vapeur de CS_2 non transformée se condense dans le réfrigérant et retombe goutte à goutte dans le ballon de réaction dont la température est encore suffisante pour vaporiser à nouveau le liquide, cependant que la réduction continue.

En fin d'opération, on obtient le sous-sulfure de carbone en solution dans CS_2.

La solution est filtrée pour séparer le charbon et une partie du soufre également présent dans le mélange.

L'excès de ce dernier est éliminé par du cuivre ou du mercure. On distille CS_2 sous vide à la température ambiante.

Toutes les manipulations de purification et de remplissage de cuves doivent être effectuées à l'abri de l'air car le sous-sulfure est très instable et se polymérise rapidement.

Spectre d'absorption infrarouge du sous-sulfure de carbone à l'état liquide entre 2 *et* 15 μ. — Le spectre infrarouge a été obtenu à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer (modèle 21) double faisceau, équipé d'une optique de NaCl.

Les figures ci-après indiquent la région spectrale et la forme des bandes comparées à celles de CS_2. Elles sont le résultat de l'examen des spectres de plusieurs fractions du sous-sulfure à différents stades de la purification. Nous avons étudié les bandes du liquide sous des épaisseurs variables. Les parcours supérieurs à 1/10e de millimètre n'ont pas été retenus, car

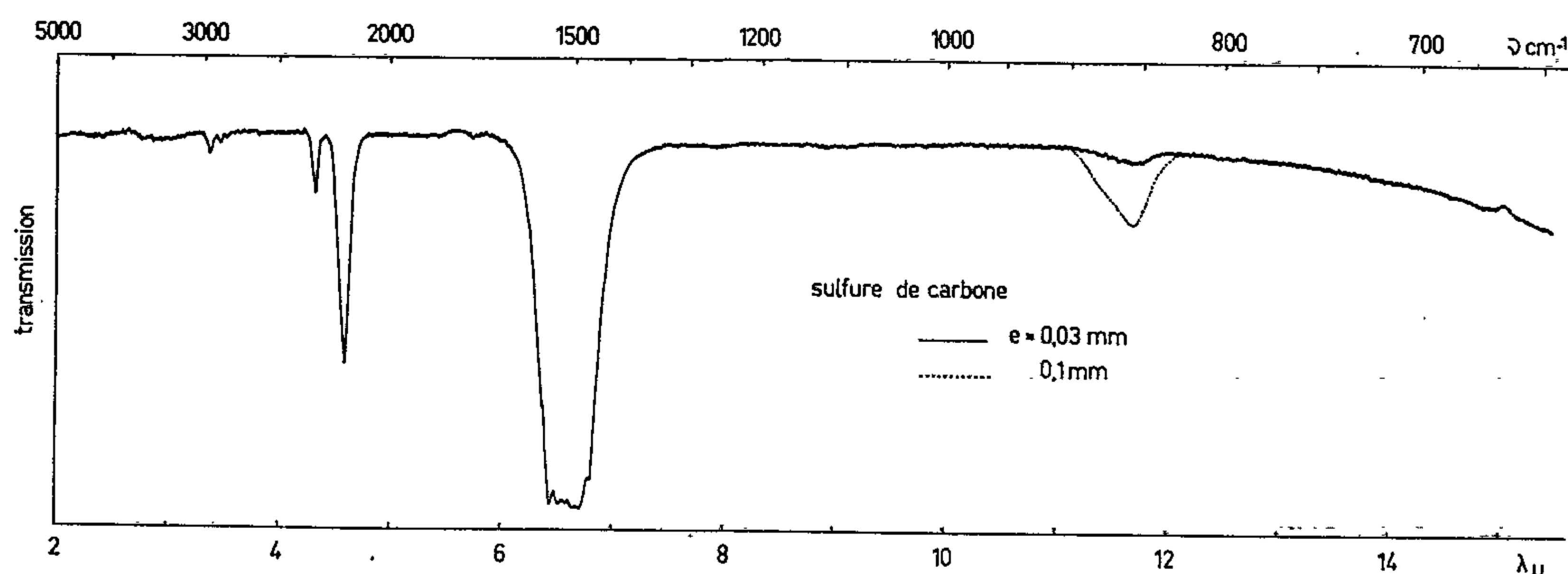


Fig. 1.

il a été trouvé que l'absorption est trop intense pour permettre de pointer de manière satisfaisante les bandes.

La bande fondamentale de CS_2 vers 1515 cm^{-1}, ainsi que celles à 2175 et 807 cm^{-1} étaient présentes dans le liquide brut. Comme C_3S_2 montre également une absorption dans les mêmes régions spectrales, le degré de pureté a été déterminé par la disparition de la bande de CS_2 à 807 cm^{-1}. Les autres bandes ont une intensité faible et parmi elles, celles qui ne coïncident pas avec les bandes du sous-sulfure ont complètement disparu dans les spectres définitifs.

L'enregistrement de spectres après un séjour prolongé du liquide dans la cuve nous a montré que certaines bandes changent de forme et d'intensité. Une des causes essentielles de ces variations semble être la polymérisation du sous-sulfure par conservation.

Pour interpréter le spectre d'absorption infrarouge du sous-sulfure de carbone, on peut utiliser avec profit les résultats déjà obtenus à partir de C_3O_2.

Sur la base de la théorie de la valence, la structure conforme pour les deux molécules est la configuration linéaire et symétrique. Deux atomes de carbone disposés symétriquement par rapport au troisième sont liés aux oxygènes ou aux soufres situés aux extrémités de la chaîne.

Les distances interatomiques C—S et C—C prises égales respectivement à 1,55 et 1,28 Å conduisent à un moment d'inertie de 920.10^{-40} g/cm² pour le modèle linéaire. La distance des raies rotationnelles pour une telle molécule atteint la valeur anormalement basse de 0,057 cm⁻¹.

Malgré la faible dispersion du spectrographe utilisé on peut néanmoins faire quelques hypothèses. Si nous considérons l'interprétation vibrationnelle d'une molécule penta-atomique linéaire et symétrique, la théorie

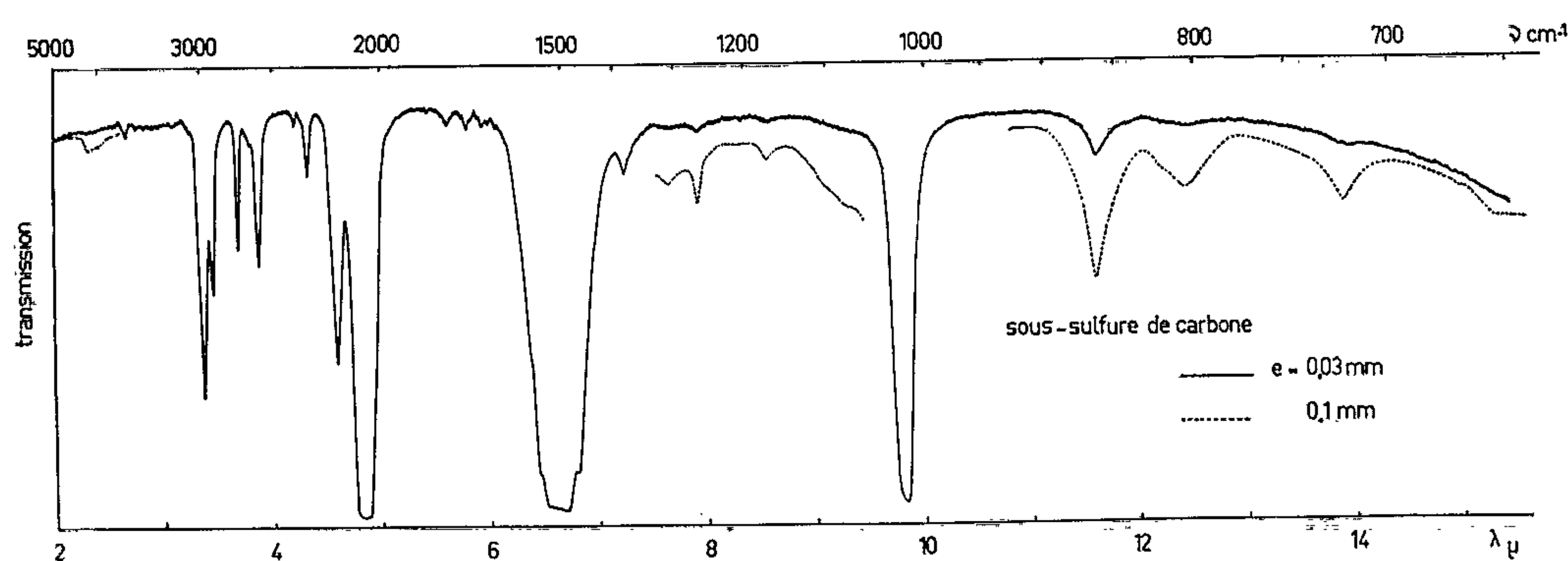


Fig. 2.

des groupes prévoit sept vibrations fondamentales dont l'activité et la symétrie se décomposent comme suit :

Symétrie.	Nombre de vibrations.	Activités.
Σ_g^+	2	R
Σ_u^+	2	I
π_g	1	R
π_u	2	I

En estimant les constantes de force à partir de molécules possédant des liaisons analogues (C_3O_2, CS_2) on peut prévoir que les quatre vibrations de types de symétrie Σ_u^+ et Σ_g^+ apparaîtront dans le domaine spectral exploré. Ces prévisions nous permettent d'attribuer les bandes d'absorption très intenses vers 1510 et 1020 cm⁻¹ aux vibrations antisymétriques C—S et C—C du type Σ_u^+.

On peut ajouter toutefois que la comparaison si utile soit-elle, n'est mentionnée ici qu'à titre provisoire.

On doit seulement la considérer comme une base de départ pour des études ultérieures qui sont nécessaires pour analyser le spectre.

De même, la fréquence de la vibration symétrique C—S ne doit pas être très différente de celle de l'antisymétrique car le couplage est certainement faible pour une telle molécule.

Il est souhaitable que la plupart des bandes soient examinées avec une meilleure résolution.

Si une étude de leurs composantes pouvait être obtenue, une certaine connaissance des constantes de force et des interactions des vibrations des molécules linéaires à doubles liaisons cumulées serait possible.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) A. O. DIALLO et P. BARCHEWITZ, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1296.

(2) B. V. LENGYEL, *Ber.*, 26, 1893, p. 2963.

(Laboratoire d'Infrarouge, Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.)

EFFET RAMAN. — *Nouvel essai d'interprétation phénoménologique de l'émission Raman stimulée.* Note (*) de MM. **Boris Oksengorn**, **Serge Dumartin** et **Boris Vodar**, présentée par M. Alfred Kastler.

On donne un nouvel essai d'interprétation phénoménologique de l'émission Raman stimulée, semblable à celui de Hellwarth, en tenant compte d'un processus d'émission stimulée de phonons optiques; on admet en outre que les photons Stokes et les phonons ne sont pas diffusés sur le même nombre de modes. On obtient alors une valeur du gain qui est en meilleur accord avec l'expérience, que celle donnée par la théorie de Hellwarth.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], nous avons montré que le spectre Raman inversé stimulé (en absorption Stokes), dont l'apparition dépend d'un seuil d'énergie à peu près le même que celui du spectre Raman stimulé, pouvait s'interpréter en faisant intervenir une émission stimulée de phonons optiques, suivie de leur absorption ainsi que de celle des photons Stokes correspondants, présents dans le milieu, et de l'émission stimulée des photons laser.

Nos résultats expérimentaux et leur interprétation nous amènent à proposer de modifier la théorie de Hellwarth (3) pour l'émission Raman stimulée, en tenant compte d'un processus d'émission stimulée des phonons optiques. Déjà, Bret et coll. (4) et Mayer (5) ont essayé de le faire dans leurs très intéressants travaux, mais le fait expérimental suivant est resté inexpliqué, à savoir : le gain mesuré pour l'amplification de l'onde Raman est environ de deux ordres de grandeur supérieur à celui donné par la théorie de Hellwarth (3), qui fournit toutefois un ordre de grandeur correct pour le seuil d'émission Raman stimulée.

Les photons Stokes S et les phonons optiques ν étant des bosons, on peut décrire la variation en fonction du temps de leur nombre par mode, respectivement n_S et n_ν, par des équations tout à fait similaires; on a ainsi

$$(1)\qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{dn_S}{dt} &= I_L\sigma_S\lambda_S^4 + n_S\left(I_L\sigma_S\lambda_S^4 - \frac{1}{\tau_H}\right), \\ \frac{dn_\nu}{dt} &= I_L\sigma_\nu\lambda_\nu^4 + n_\nu\left(I_L\sigma_\nu\lambda_\nu^4 - \frac{1}{\tau_\nu}\right), \end{aligned} \right.$$

où :

I_L est l'intensité du faisceau laser en photons/s.cm²;

σ_S, la section efficace pour l'effet Raman par unités de volume, d'angle solide et de largeur spectrale $\Delta\lambda_S$;

λ_S, la longueur d'onde des photons Stokes;

τ_H, la durée de vie des photons dans le milieu;

σ_ν, la section efficace pour la création des phonons optiques par unités de volume, d'angle solide et de largeur spectrale $\Delta\lambda_\nu$;

λ_ν, la longueur d'onde des phonons optiques définie par la loi de conservation de la quantité de mouvement;

τ_v, la durée de vie des phonons optiques dans le milieu.

Les relations (1) montrent que l'émission stimulée, représentée par les seconds termes de la partie droite de ces équations, ne devient prépondérante que lorsque l'intensité du faisceau laser incident dépasse un certain seuil défini par :

$$I_L^S = \frac{1}{\tau_{II}\sigma_S\lambda_S^4} \quad \text{pour les photons Stokes;}$$

$$I_L^v = \frac{1}{\tau_v\sigma_v\lambda_v^4} \quad \text{pour les phonons optiques.}$$

D'après nos résultats expérimentaux [1] et leur interprétation [2], nous admettrons que I_L^S et I_L^v sont pratiquement égaux, ce qui nous permet d'obtenir un ordre de grandeur du rapport τ_{II}/τ_v; on a, en effet

$$\frac{\tau_{II}}{\tau_v} \neq \frac{\sigma_v\lambda_v^4}{\sigma_S\lambda_S^4}.$$

Or, d'après Becker [6], on peut écrire

$$\frac{\sigma_v}{\sigma_S} = \frac{\lambda_S}{\lambda_v}.$$

On obtient finalement la relation suivante :

$$(2) \qquad \frac{\tau_{II}}{\tau_v} \neq \left(\frac{\lambda_v}{\lambda_S}\right)^3.$$

Les équations (1) ne peuvent nous renseigner que sur le seuil d'émission stimulée des photons Stokes et des phonons optiques : en effet, pour décrire complètement le phénomène au cours du temps il faut tenir compte du couplage des ondes de photons et de phonons. Mayer [5] a donné les nouvelles équations en admettant que les photons Stokes et les phonons étaient dispersés sur le même nombre de modes. Pour notre part, nous pensons que cette hypothèse n'est pas justifiée par nos résultats expérimentaux sur les spectres Raman inversés stimulés, et, qu'au contraire, *on doit admettre que les phonons optiques sont dispersés sur un nombre bien plus élevé de modes que les photons Stokes.* Cette nouvelle hypothèse nous est suggérée par le fait que la largeur de la raie Raman, en absorption Stokes, est beaucoup plus importante que celle de la raie Raman ordinaire, qu'elle soit en émission spontanée ou en absorption anti-Stokes. Nous obtenons alors les nouvelles équations suivantes :

$$(3) \qquad \begin{cases} \dfrac{dn_S}{dt} = \dfrac{n_S + n_v}{\tau_{II}} - c\dfrac{\partial n_S}{\partial z}, \\ \dfrac{dn_v}{dt} = \dfrac{n_S + n_v}{\tau'_v} - \dfrac{n_v}{\tau_v}, \end{cases}$$

où z désigne la direction de propagation, τ'_v une certaine durée définissant le nombre de modes sur lequel sont dispersés les phonons optiques. Sachant que

$$\tau'_v \ll \tau_{II} \quad \text{et} \quad \tau'_v \neq \tau_v,$$

le système d'équations (3) admet alors des solutions exponentielles en fonction du temps avec un facteur de gain égal à

$$k_1 = (\tau_{II}\tau_v)^{-\frac{1}{2}}.$$

On obtient aussi des solutions exponentielles en fonction de z avec un facteur de gain égal à

$$k_2 = (c\tau_{II})^{-1},$$

expression conforme à celle donnée par la théorie de Hellwarth ([3]).

Par ailleurs, on a aussi une valeur du rapport du nombre de phonons et de photons Stokes par mode égal à

$$\frac{n_v}{n_S} = \left(\frac{\tau_{II}}{\tau_v}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Cette valeur est très différente de celle donnée par Mayer ([5]) qui obtient un rapport $(n_v/n_S) = (\tau_v/\tau_{II})$. On voit donc que, dans notre interprétation, le nombre de phonons créés est bien plus important que celui des photons Stokes, du moins au début des processus d'amplification, résultat que Mayer prévoit seulement dans l'hypothèse d'un processus de stimulation multiple, créant en même temps un photon Stokes et plusieurs phonons optiques, processus lié à des interactions entre molécules voisines.

En conclusion, notre interprétation donne le même seuil pour l'émission Raman stimulée que la théorie de Hellwarth ([3]), mais le gain par unité de longueur pour l'amplification des ondes Raman est égal à $\rho_1 = 1/c\,(\tau_{II}\tau_v)^{\frac{1}{2}}$, tandis que la valeur donnée par Hellwarth est égale à $\rho_2 = 1/c\tau_{II}$.

Les mesures expérimentales de ce gain présentées par Bret et Mayer ([7]) semblent être en accord avec notre interprétation; en effet, on a

$$\rho = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \left(\frac{\tau_{II}}{\tau_v}\right)^{\frac{1}{2}} \simeq \left(\frac{\lambda_v}{\lambda_S}\right)^{\frac{3}{2}}$$

et, dans le cas du benzène par exemple, on aurait une valeur de $\rho = 50$, en bon accord avec le rapport entre le gain expérimental et le gain calculé par la théorie de Hellwarth, rapport égal à 46 ([7]).

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) S. Dumartin, B. Oksengorn et B. Vodar, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3767.
([2]) S. Dumartin, B. Oksengorn et B. Vodar, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4031.
([3]) R. W. Hellwarth, *Appl. Optics*, 2, 1963, p. 847; *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 1850.
([4]) G. Bret, F. Gires et G. Mayer, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3215.
([5]) G. Mayer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 477.
([6]) C. H. Becker, *Z. Physik*, 172, 1963, p. 125.
([7]) G. Bret et G. Mayer, Congrès de *Physics of Quantum Electronics*, Puerto-Rico, 1965.

(*Laboratoire des Hautes pressions, C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

EFFET RAMAN. — *Cohérence et seuil de stimulation d'une raie Stokes.* Note (*) de Mme **Geneviève Rivoire**, présentée par M. René Lucas.

Il existe actuellement une divergence importante entre le calcul de l'intensité W' d'une raie Stokes stimulée en fonction de l'intensité W_0 de la raie laser excitatrice ([1]) et les mesures correspondantes ([2]) : l'intensité W' mesurée est, pour des valeurs de W_0 situées au voisinage du seuil d'obtention de l'effet Raman stimulé, de 10^6 à 10^8 fois supérieure à l'intensité W' calculée.

L'introduction de la notion de cohérence dans la théorie de Placzek (ou d'Einstein) nous permet de retrouver ce facteur 10^6 à 10^8.

La probabilité de diffusion d'une raie Raman donnée par Placzek [([3]), ([4]), ([5]), ([1])]

$$P = \rho_f(\nu, \omega)\left[\frac{h\nu'^3}{c^3} + \rho_{f'}(\nu', \omega')\right]\Phi\, d\nu\, d\nu'\, d\omega\, d\omega' \tag{1}$$

a été utilisée par différents auteurs pour le calcul de l'intensité des raies Stokes stimulées. Ce calcul peut être schématisé de la façon suivante : (1) est transformée en

$$\frac{dW'}{dt} = NAW[a + W'], \tag{2}$$

avec :

W, énergie excitatrice par unité de volume dans le milieu diffusant;

W', énergie diffusée par unité de volume sur la fréquence ν';

$A = \Phi h\nu'$;

Φ, élément de matrice que nous n'expliciterons pas;

N, nombre de molécules par unité de volume susceptibles de diffuser,

$$a = \frac{h\nu'^3}{c^3}\overline{\Delta\nu'}\,\overline{\Delta\omega'}.$$

D'autre part, W et W' sont liées à l'énergie excitatrice W_0 par unité de volume fournie par la source excitatrice avant l'interaction avec le milieu diffusant par la relation

$$W = W_0 - W'\frac{\nu}{\nu'}. \tag{3}$$

En l'absence de pertes, la résolution de (2) et (3) donne la loi de variation W' (*t*) dans le cas le plus général. Pour $W_0 = C^{te}$, et $(W_0 - W) \ll W_0$, cette loi est simplement exponentielle

$$W' = K\, e^{NAW_0 t} - a,$$

où K est une constante dont la valeur est déterminée par les conditions

initiales. La solution habituellement proposée consiste à écrire $W'(o) = o$, soit $K = a$, donc

$$W' = a(e^{NAW_0 t} - 1).$$

Un résultat du même type est donné par Hellwarth [1] dans le cas où W_0 n'est pas constante, mais représente une impulsion laser.

Or, diverses mesures, en particulier de W' en fonction de W_0 [2] montrent une discontinuité sur les courbes.

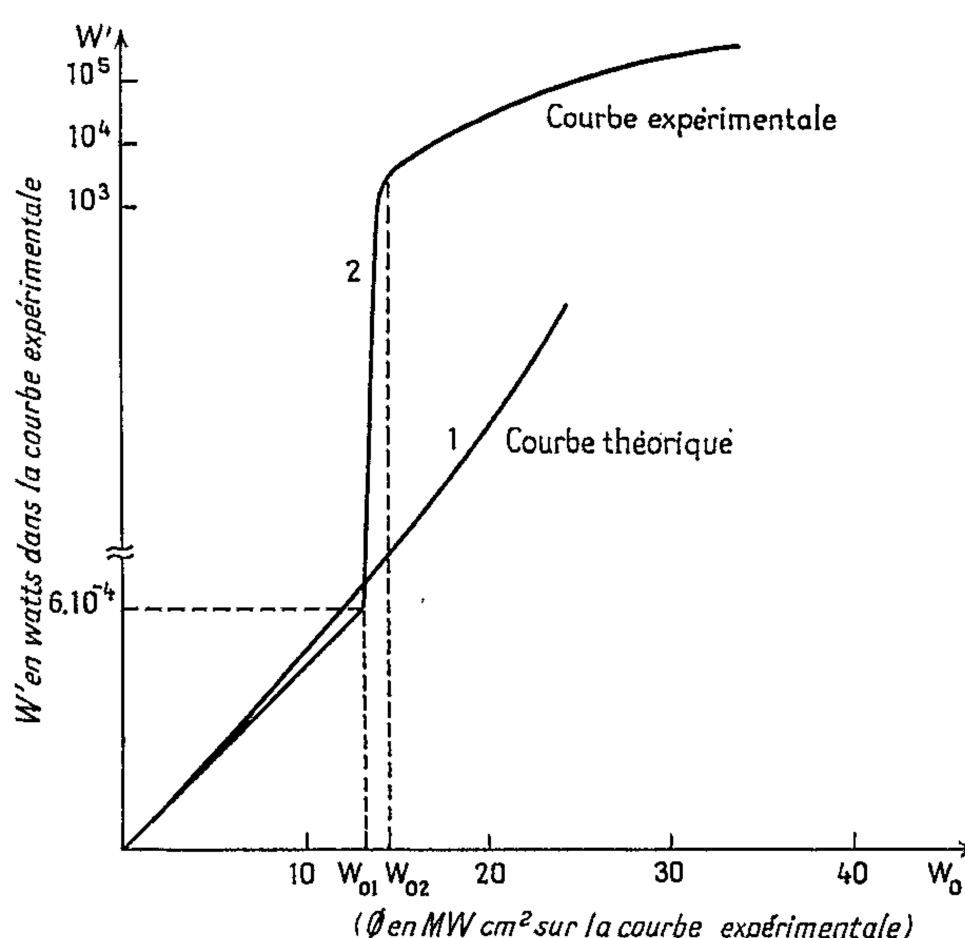


Fig. 1.

$W_0 < W_{01}$: la courbe expérimentale (2) est une droite.
$W_{01} < W_0 < W_{02}$: croissance brusque de W'.

M. L. de Broglie remarque [6], à propos de l'effet laser, que le raisonnement d'Einstein doit être complété par des considérations de cohérence. Il en est de même pour l'effet Raman stimulé; le calcul précédent de W' ne tenait pas compte de la cohérence et doit être modifié en conséquence :

— pour $W' < a$, d'après l'équation (2), la diffusion spontanée *incohérente* est prépondérante dans le milieu diffusant; W' est une fonction linéaire de W_0 (ou de t)

$$W' = NAaW_0 t;$$

— pour $W' \neq a$, la diffusion stimulée cohérente devient aussi importante que la diffusion spontanée. Au cours de la diffusion stimulée, des *photons de même phase* sont diffusés par une sorte de réaction en chaîne qui peut être schématisée selon la figure 2.

Soit m le nombre de molécules diffusantes rencontrées par unité de surface et q le nombre de molécules diffusantes par unité de longueur ($mq = N$).

Le nombre de photons diffusés par unité de volume est

(4) $$\mathcal{N} = m\,[p_{M_1} e^{j\Phi_{M_1}} + p_{M_2} e^{j\Phi_{M_2}} + \ldots + p_{M_q} e^{j\Phi_{M_q}}]\,[p^*_{M_1} e^{-j\Phi_{M_1}} + \ldots + p^*_{M_q} e^{-j\Phi_{M_q}}],$$

avec $P_{M_1} = p_{M_1} p^*_{M_1}$, probabilité de diffusion pour la molécule M_1 considérée seule, et

$$\Phi_{M_1} = (\vec{k} - \vec{k'})\,\vec{X} + \varphi_{M_1} - \varphi'_{M_1} + \varphi^i_{M_1} - \varphi^f_{M_1},$$

où $\vec{k}$ et $\vec{k'}$ sont les vecteurs d'ondes des ondes excitatrices et diffusées, φ_{M_1} et φ'_{M_1} les phases de ces ondes, $\varphi^i_{M_1}$ et $\varphi^f_{M_1}$ les phases des fonctions d'onde de la molécule M_1 respectivement avant et après le phénomène de diffusion.

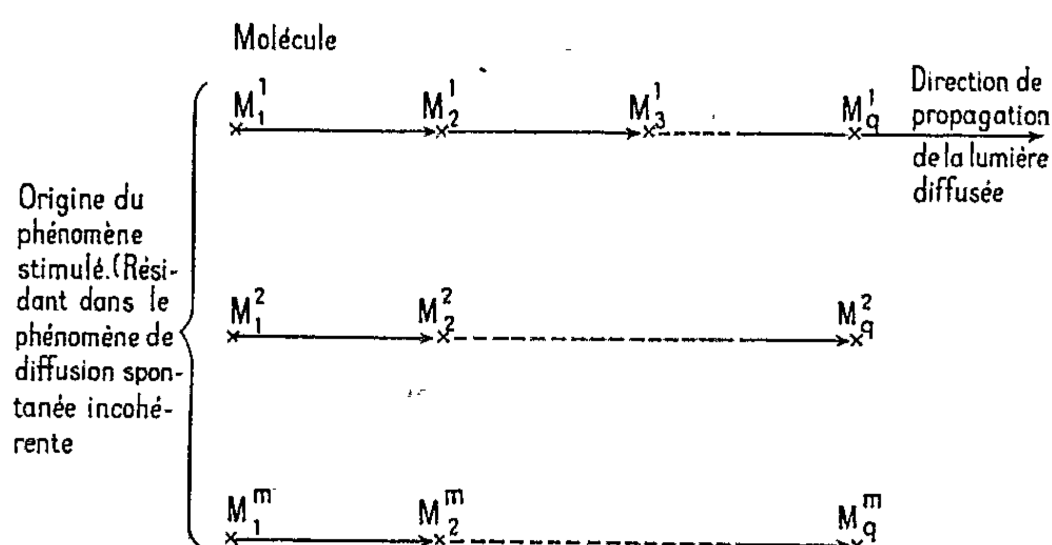


Fig. 2.

Dans le cas de la diffusion spontanée, Φ_M varie de centre diffusant à centre diffusant; si nous supposons, pour simplifier le calcul, $P_{M_1} = P_{M_2} = \ldots = P_{M_q} = P_{sp}$, (4) devient

(5) $$N_{sp} = NP_{sp}.$$

Dans le cas de la diffusion stimulée cohérente, la phase Φ_M est la même pour les molécules $M_1, \ldots, M_q$; si nous supposons également $P_{M_1} = P_{M_2} = \ldots = P_M = P_{st}$, (4) devient

(6) $$N_{st} = NqP_{st}.$$

La comparaison de (5) et (6) montre que, dès que l'intensité de la diffusion stimulée atteint une valeur comparable à celle de l'intensité de la diffusion spontanée, l'intensité est brusquement multipliée par un facteur $q = N^{1/3}$.

Une application numérique au cas du nitrobenzène donne les résultats suivants :

pour une cuve de nitrobenzène ayant 20 cm de longueur, placée à l'extérieur de la cavité d'un laser à rubis déclenché fournissant une puissance variable de 0 à 40 MW, le seuil d'obtention de l'effet Raman stimulé calculé d'après les considérations précédentes se situe à $W_0 = 200\ \mathrm{J/m^3}$ (soit encore à $6\ \mathrm{MW/cm^2}$); quant au facteur $q = N^{1/3}$, il est de l'ordre

de 10^7 par centimètre (notons que le facteur q varie peu avec le liquide diffusant choisi, et varierait beaucoup plus dans le cas des gaz).

Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux des mesures faites par Bret ([2]).

Notons enfin que l'introduction de la notion de cohérence dans la théorie de Placzek permet aussi de retrouver toutes les propriétés angulaires de l'effet Raman stimulé [([7]), ([8])].

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) Hellwarth, *Theory of stimulated Raman scattering* (*Appl. Optics*, juin 1963).

([2]) G. Bret et G. Mayer : G. Bret, *Études des lasers composés utilisant l'effet Raman*, Contrat DGRST/63 FR-214, 64-205/I/R, 9 décembre 1964; G. Bret et G. Mayer, Exposé donné à Physics of quantum Electronic conference, U. S. Office of Naval Research, San Juan, Puerto Rico, juin 1965.

([3]) Placzek, *Marx's Hand. Radial.*, 6, n° 2, 1934, p. 205.

([4]) G. Rivoire, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4001 et 4470; 260, 1965, p. 5743.

([5]) *Voir* aussi Einstein, *Z. Physik*, octobre 1923, p. 301.

([6]) L. de Broglie, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6345.

([7]) Des considérations de ce type ont déjà été données dans les publications citées en ([4]).

([8]) A publier ultérieurement (présenté au Séminaire du laboratoire Aimé Cotton, 23 novembre 1965).

(*Groupe d'Optique et Spectroscopie de la Faculté des Sciences de Reims*, B. P. n° 347, *Reims, Marne*.)

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Nouveaux Abaques pour la détermination des constantes diélectriques complexes aux hyperfréquences.* Note (*) de MM. **Claude Demau** et **Gérard Delbos**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les abaques proposés fournissent directement pour une fréquence donnée, ε' et ε'' en fonction du T. O. S. T. θ et de la distance d_m d'un minimum à l'échantillon.

La nécessité d'utiliser fréquemment la méthode dite « de la ligne court-circuitée » pour des mesures absolues de constantes diélectriques complexes $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ aux hyperfréquences, nous a conduits à réenvisager la manière d'exploiter les résultats expérimentaux.

L'échantillon d'épaisseur e placé contre un court-circuit produit un phénomène d'ondes stationnaires. Ce dernier est caractérisé par le T. O. S.T. θ

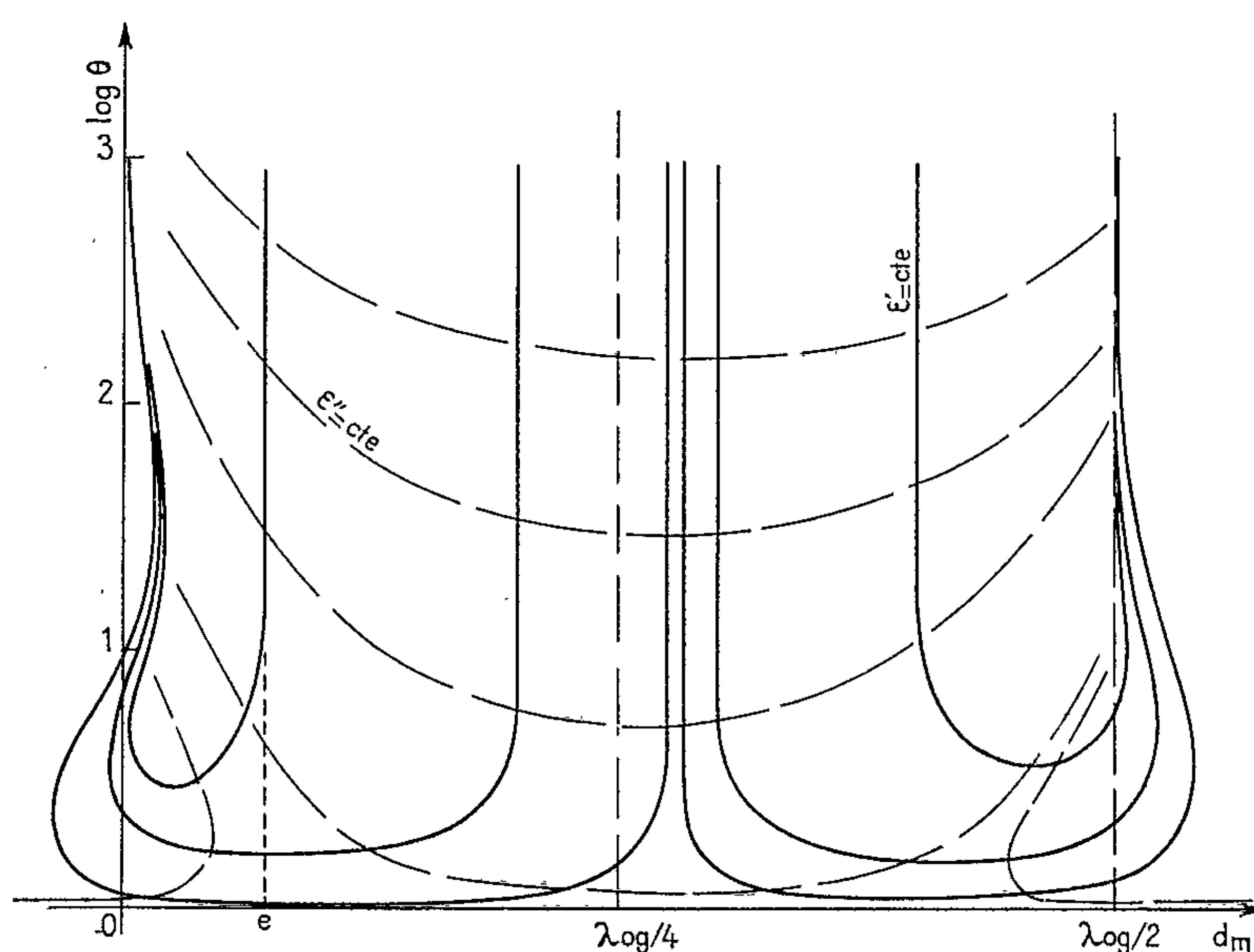


Fig. 1.

et la distance d_m d'un minimum à la face d'entrée de l'échantillon. La théorie permet d'écrire la relation suivante :

$$(\mathrm{A}) \qquad \frac{\operatorname{th} 2\pi e \sqrt{\dfrac{1}{\lambda_c^2} - \dfrac{\varepsilon' - j\varepsilon''}{\lambda_0^2}}}{2\pi e \sqrt{\dfrac{1}{\lambda_c^2} - \dfrac{\varepsilon' - j\varepsilon''}{\lambda_0^2}}} = -j\frac{\lambda_{0g}}{2\pi e}\left[\frac{1 - j\theta \operatorname{tg}\dfrac{2\pi d_m}{\lambda_{0g}}}{\theta - j \operatorname{tg}\dfrac{2\pi d_m}{\lambda_{0g}}}\right].$$

Elle lie implicitement la permittivité complexe ε à θ et d_m (λ_0, longueur d'onde dans l'espace libre; λ_{0g}, longueur d'onde guidée; λ_c, longueur d'onde de coupure).

Jusqu'à présent, le diagramme de Smith permet de déterminer le deuxième membre. Des abaques en $\text{th}\, z/z$ [(1), (2)] ou en $-jz \coth z$ (3) suivis de formules, aident à terminer la résolution. Mais ces différentes opérations et les calculs sont longs, fastidieux et rendent difficile l'appréciation des incertitudes dans chaque cas.

Il nous a paru intéressant de nous placer à une fréquence fixe et d'étudier, pour différentes épaisseurs d'échantillons, le réseau des courbes $\varepsilon' = \text{Cte}$ et $\varepsilon'' = \text{Cte}$ dans un diagramme cartésien $(\log \theta, d_m)$.

Nous avons utilisé un ordinateur I. B. M. 1620. La programmation de la relation (A) a été conçue pour introduire les valeurs ε' et ε'' et pour obtenir θ et d_m.

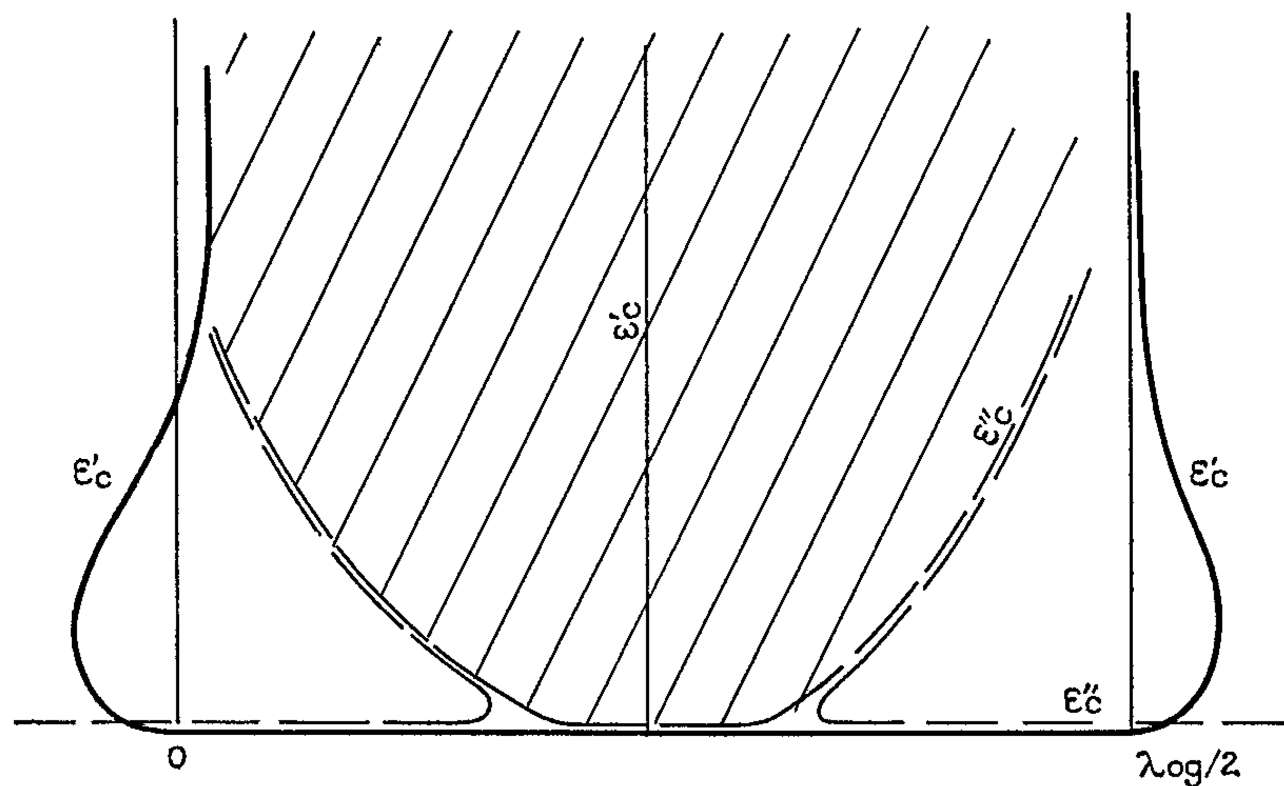


Fig. 2.

Le schéma (1) représente l'allure générale des courbes obtenues pour une détermination de la relation (A) (intervalle de d_m de 0 à $\lambda_{0g}/2$). Il reste le même, quelles que soient l'épaisseur et la détermination. Deux courbes le caractérisent : $\varepsilon' = \varepsilon'_c$ et $\varepsilon'' = \varepsilon''_c$ (*fig.* 2). On obtient $\varepsilon = \varepsilon'_c - j\varepsilon''_c$ en remplaçant θ par 1 dans (A). La sensibilité des mesures en ε' est optimale pour $\varepsilon' = \varepsilon'_c$. La zone de bonne précision correspond à la région hachurée du graphique (*fig.* 2). Elles est sensiblement limitée par deux courbes ε' et la courbe ε''_c.

Il n'est pas possible d'exposer ici l'étude complète. Nous renvoyons les lecteurs à une publication ultérieure. Disons simplement qu'elle nous a conduits, pour déterminer les conditions optimales de mesure, à étudier et à tracer les réseaux de courbes $\varepsilon' = \text{Cte}$ (avec $\varepsilon'' = 0$) dans le diagramme cartésien (e, d_m), ainsi que les courbes $e = f(\varepsilon'_c)$ et $\varepsilon''_c = f(\varepsilon'_c)$ obtenues en faisant $\theta = 1$ dans (A).

En tenant compte de ces considérations, nous avons tracé pour les épaisseurs d'échantillon : 5,50, 3,00, 2,00 et 1,00 mm, les abaques

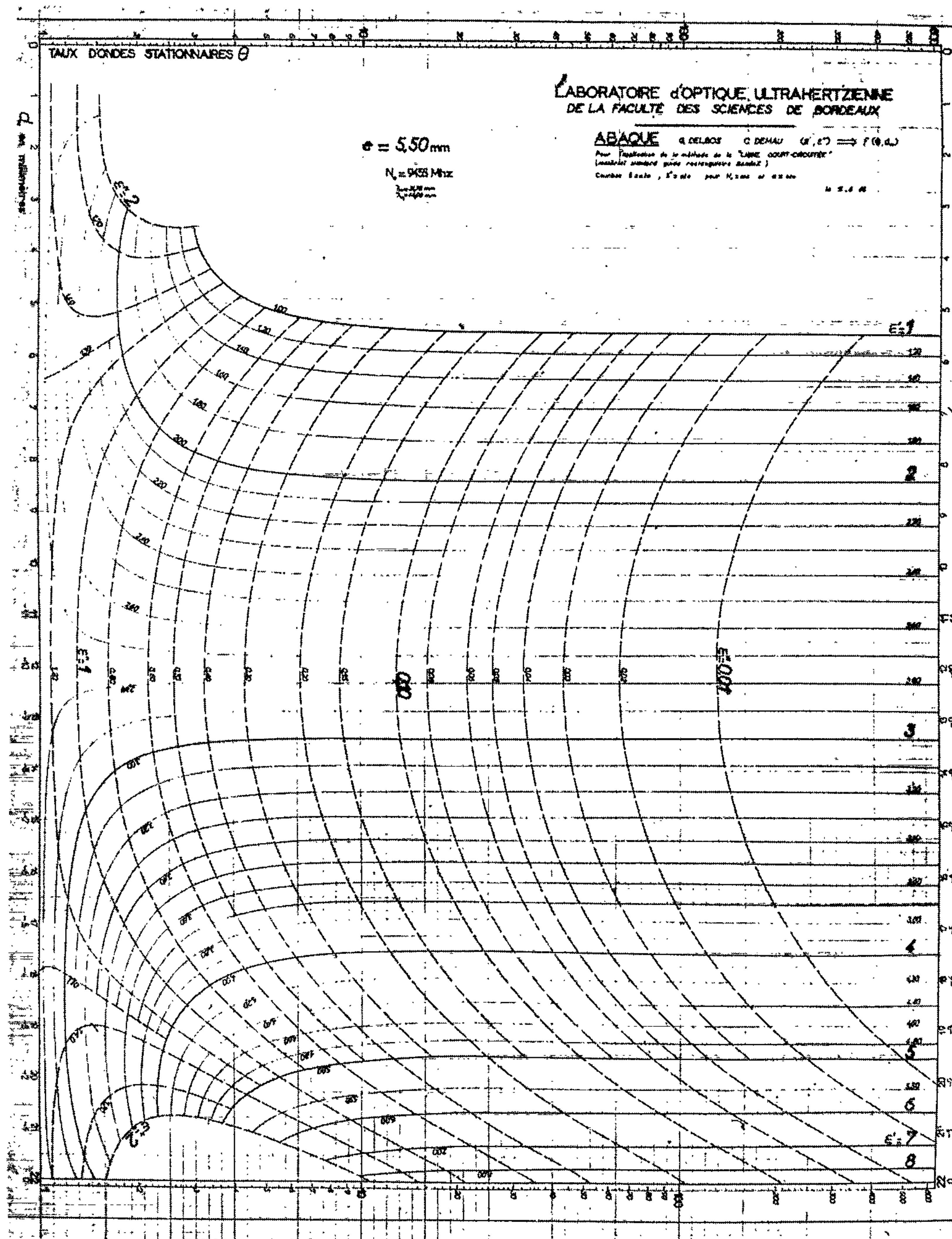


Fig. 3.

$(\varepsilon', \varepsilon'') = f(\log\theta, d_m)$ pour une propagation en guide rectangulaire à la fréquence de 9455 MHz : Exemple (*fig.* 3).

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) J. Le Bot, *Thèse*, Paris, 1954.

(2) J. Le Montagner, *Thèse*, Paris, 1957.

(3) A. Lebrun, *Thèse*, Lille, 1953.

(*Laboratoire d'Optique ultrahertzienne, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Pompage optique transversal : mise en évidence d'un nouveau spectre de raies de résonance magnétique.* Note (*) de MM. **Claude Cohen-Tannoudji** et **Serge Haroche**, présentée par M. Alfred Kastler.

Le pompage optique transversal de l'isotope ^{199}Hg permet de mettre en évidence un nouveau spectre de raies de résonance magnétique qui subissent des déplacements radiatifs importants sans être élargies lorsqu'on augmente l'intensité du champ de radiofréquence.

Considérons un ensemble de spins 1/2 (par exemple des atomes de ^{199}Hg dans l'état fondamental 6^1S_0) placés dans un champ magnétique $\vec{H}_0 + \vec{H}_1 \cos \omega t$ et pompés optiquement par un faisceau lumineux, $\vec{F}$, polarisé circulairement. On peut envisager diverses orientations relatives de $\vec{H}_0$, $\vec{H}_1$ et $\vec{F}$.

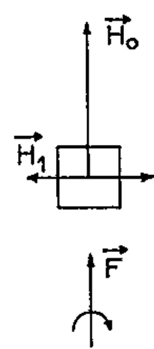


Fig. 1 *a*.

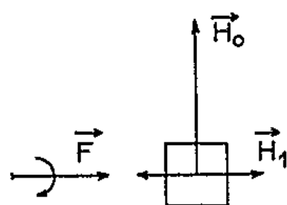


Fig. 1 *b*.

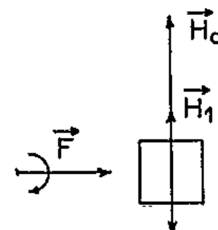


Fig. 1 *c*.

Supposons tout d'abord (*fig.* 1 *a*) $\vec{H}_0$ perpendiculaire à $\vec{H}_1$ et parallèle à $\vec{F}$ (pompage optique longitudinal); ω étant fixé, il apparaît sur les signaux de détection optique (lumière absorbée ou réémise par la vapeur) des résonances pour toute une série de valeurs de H_0 telles que $\omega_f = \gamma_f H_0 = (2n+1)\,\omega$ (n, entier positif, négatif ou nul; γ_f, rapport gyromagnétique). Lorsqu'on augmente H_1, ces résonances subissent un déplacement radiatif proportionnel à H_1^2. Elles correspondent à des transitions *réelles* de l'atome d'un sous-niveau Zeeman à l'autre par absorption (ou émission) d'un ou plusieurs photons de radiofréquence. Le nombre de photons mis en jeu, $2n+1$, est *impair.* Ceci résulte de leur polarisation qui, $\vec{H}_1$ étant perpendiculaire à $\vec{H}_0$, ne peut être que σ^+ ou σ^-, et de la nécessité de conserver à la fois l'énergie et le moment angulaire au cours de la transition. Ces résonances ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux [(1), (2), (3)]. Insistons ici sur le fait qu'elles correspondent à des transitions *réelles*, d'où un *élargissement* important des résonances lorsqu'on augmente H_1 (en H_1^{2n+1} pour la résonance $2n+1$).

Tournons maintenant $\vec{F}$ de $\pi/2$ de façon à le rendre parallèle à $\vec{H}_1$ (*fig.* 1 *b*). Le pompage optique étant alors purement transversal, les deux sous-niveaux Zeeman $\pm 1/2$ sont également peuplés et les résonances précédentes ne sont plus observables. Par contre, il apparaît alors *de*

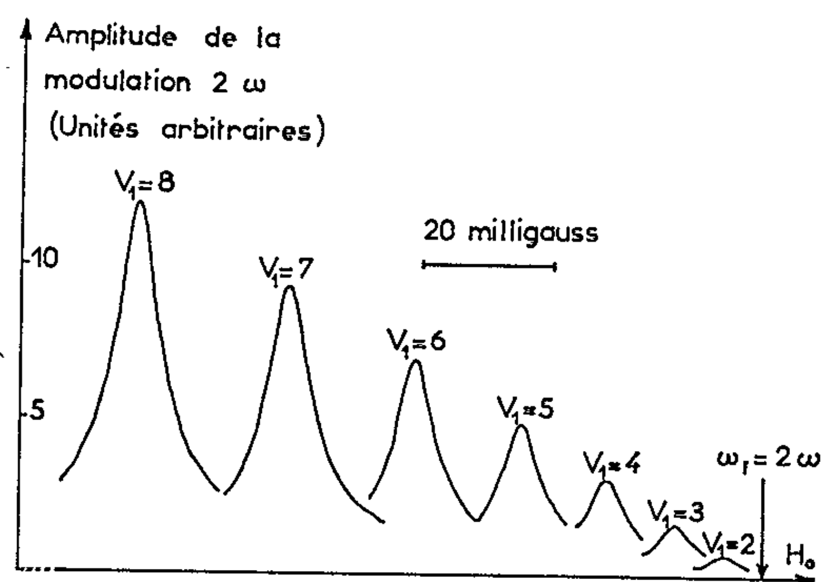


Fig. 2 *a*.

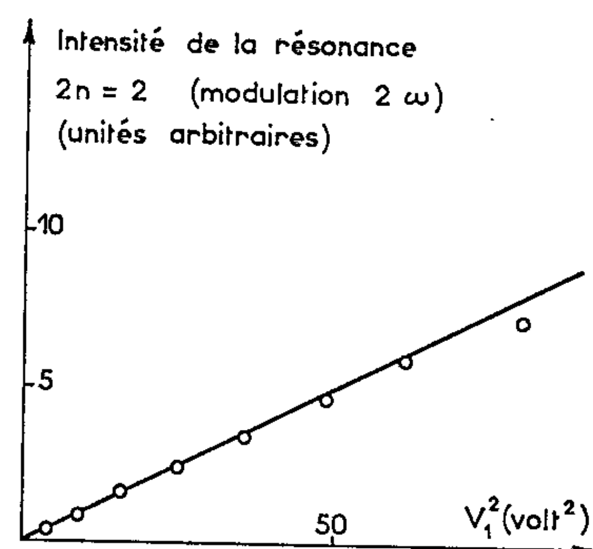


Fig. 2 *b*.

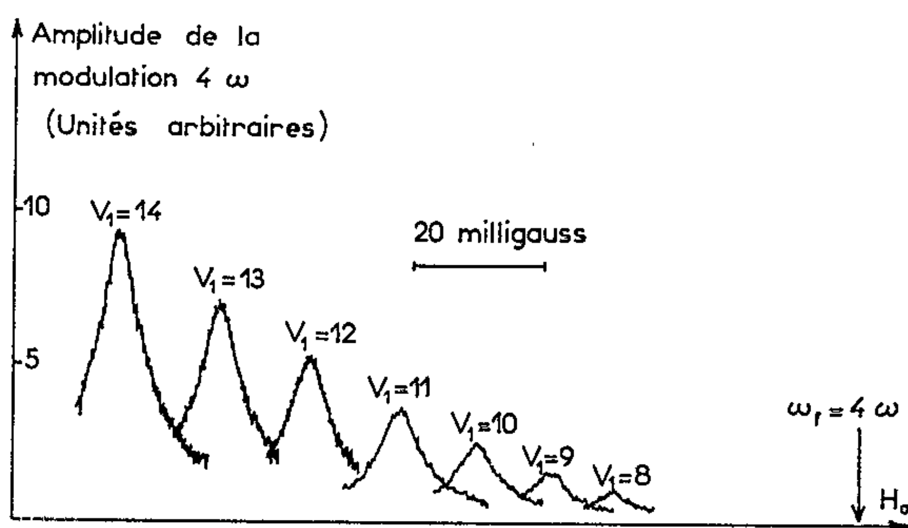


Fig. 3 *a*.

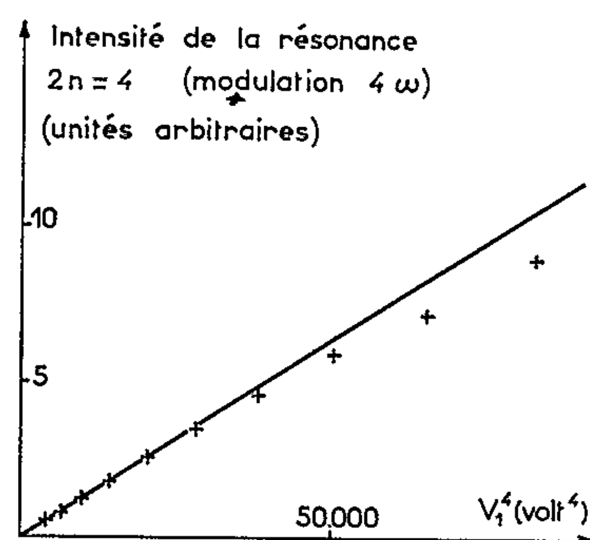


Fig. 3 *b*.

nouvelles résonances, dont nous indiquons maintenant les propriétés essentielles telles qu'elles résultent d'une étude théorique qui sera publiée dans une Note ultérieure.

Au lieu de former comme précédemment un spectre impair, les nouvelles résonances forment un spectre *pair* : elles apparaissent pour $\omega_f = \gamma_f H_0 = 2n\omega$ (*n*, entier positif ou négatif). Lorsqu'on augmente H_1, elles subissent un déplacement radiatif vers les faibles valeurs de H_0 proportionnel à H_1^2; mais elles ne s'élargissent pas : les transitions qui interviennent correspondent en effet à des absorptions et émissions *virtuelles* de $2n$ quanta de radiofréquence [notons ici la ressemblance avec les résonances $\gamma_f = n\omega$ qui apparaissent dans les expériences de pompage optique transversal dans un champ magnétique modulé en amplitude, où $\vec{H}_0$, $\vec{H}_1$ et $\vec{F}$ ont la disposition relative représentée sur la figure 1 *c* ([4]) à ([7])]. Pour chaque résonance, la lumière transmise par la vapeur est

modulée à tous les harmoniques pairs de ω, $2p\omega$: l'intensité de la résonance $2n$, ($\omega_f = 2n\omega$), détectée sur la modulation $2p\omega$ est proportionnelle à $A_{np}H_1^{2n+2|n-p|}$(A_{np}, coefficient entièrement calculable, dépendant des divers paramètres expérimentaux). Ceci montre que pour une résonace donnée $2n$, le signal est le plus important sur la modulation $2n\omega$. Notons enfin que tous les résultats que nous venons d'énoncer sont obtenus à partir d'un calcul de perturbation et ne sont valables que si H_1 est suffisamment petit. Au-delà, des effets de saturation apparaissent.

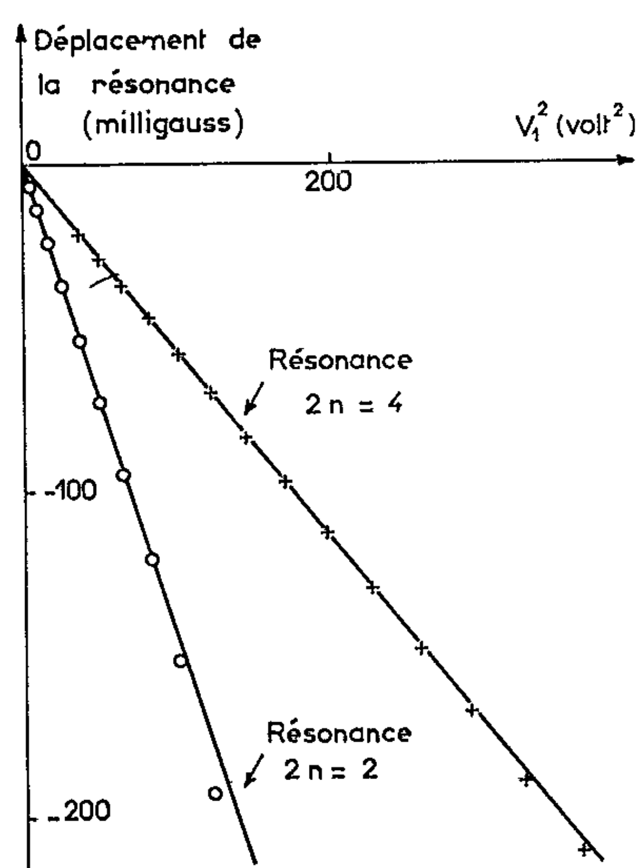


Fig. 4.

Nous avons vérifié expérimentalement toutes les propriétés précédentes dans le cas du pompage optique de l'isotope ^{199}Hg. Le montage expérimental, déjà décrit par ailleurs ([6]), est modifié de façon à donner à $\vec{H}_0$, $\vec{H}_1$ et $\vec{F}$ la disposition relative de la figure 1 *b*. $\omega/2\pi$ est maintenu fixe et égal à 390 Hz. On balaie lentement H_0. La figure 2 *a* (3 *a*) représente un réseau de courbes de résonance $2n = 2$ ($2n = 4$) détectées sur les modulations $2\omega(4\omega)$. Chaque courbe correspond à une amplitude déterminée de H_1, repérée par le voltage V_1, proportionnel à H_1, aux bornes des bobines de radiofréquence. On voit que lorsque H_1 augmente, les résonances *se déplacent sans s'élargir* (leur largeur est d'ailleurs intrinsèque et ne dépend pas de n). Les flèches dessinées sur les figures représentent les positions des résonances extrapolées pour $H_1 = 0$. On a déterminé ces positions de façon indépendante par une étude de la résonance magnétique ordinaire pour une valeur deux (quatre) fois plus élevée de ω. La figure 4 montre que le déplacement des résonances est bien proportionnel à H_1^2. Le rapport des pentes des deux droites est celui prévu par la théorie.

Notons que les déplacements sont très importants devant la largeur des raies et peuvent atteindre une fraction notable du champ résonnant qui est de l'ordre du gauss. La figure 2 *b* (3 *b*) montre que les intensités des résonances $2n = 2$ $(2n = 4)$ détectées sur les modulations $2\omega (4\omega)$ sont bien proportionnelles à $H_1^2 (H_1^4)$ (pour les fortes valeurs de H_1, on voit apparaître, de même que sur la figure 4, l'effet de non-linéarité dû aux termes de perturbation d'ordre supérieur). Nous avons aussi étudié pour la résonance $2n = 2$ la dépendance en H_1 des modulations à d'autres harmoniques pairs de ω. Les rapports des coefficients A_{np} définis plus haut et déduits de ces expériences sont en bon accord avec les prévisions théoriques.

Tous les résultats précédents ne sont valables que pour $n \neq 0$. Il apparaît également une résonance pour $H_0 = 0$ $(n = 0)$. Elle représente l'effet Hanle de l'état fondamental [8], *modifié* par le couplage de l'atome avec le champ de radiofréquence. Cette résonance possède des propriétés particulières intéressantes qui feront l'objet d'une Note ultérieure. Notons enfin que tous les phénomènes précédemment décrits sont liés au caractère *transversal* du pompage optique et doivent se généraliser à tout autre procédé permettant d'introduire du moment transversal dans la vapeur (par exemple bombardement par un jet électronique perpendiculaire à H_0).

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) J. M. Winter, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 375 et 600; *Thèse*, Paris, 1958 (*Ann. Phys.*, 4, 1959, p. 745).

(2) J. Margerie et J. Brossel, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 373.

(3) J. H. Shirley, *Phys. Rev.*, 138, n° 4B, 1965, p. 979; *Thèse*, California Institute of Technology, 1963.

(4) E. B. Alexandrov, O. B. Constantinov, B. I. Pereli et B. A. Khodovoy, *J. Exp. Theoret. Phys.* (*U. S. S. R.*), 45, 1963, p. 503.

(5) C. J. Favre et E. Geneux, *Phys. Lett.*, 8, n° 3, 1964, p. 190.

(6) N. Polonsky et C. Cohen-Tannoudji, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5231; 261, 1965, p. 369.

(7) N. Polonsky et C. Cohen-Tannoudji, *J. Phys.*, 26, 1965, p. 409.

(8) J. C. Lehmann et C. Cohen-Tannoudji, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4463.

(*Laboratoire de Physique de l'E. N. S.,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par l'effet Mössbauer de la structure magnétique du chromite de fer* $FeCr_2O_4$ *à basse température.* Note (*) de M. **Pierre Imbert** et Mlle **Éliane Martel**, présentée par M. Francis Perrin.

L'interprétation des spectres a notamment montré que de 40°K à la température de Curie 69°K les spins des ions ferreux étaient perpendiculaires à l'axe quadratique. Une transition magnétique accompagnée d'un accroissement du champ magnétique interne apparaît lorsque la température descend au-dessous de 40°K.

Poursuivant l'étude par l'effet Mössbauer du chromite de fer $FeCr_2O_4$ dont nous avions auparavant observé, dans la zone paramagnétique, la transition de phase liée à l'effet Jahn-Teller ([1]), nous avons réalisé une série de spectres d'absorption au-dessous de la température de Curie. Ces spectres, représentés sur la figure 1, ont été obtenus à l'aide d'une source de ^{57}Co diffusé dans du cuivre et d'un absorbeur de chromite en poudre, au moyen d'un sélecteur multicanaux associé à un système de déplacement de source par mouvement parabolique asservi.

A 70°K, le spectre présente seulement un dédoublement quadrupolaire de la raie d'absorption.

De 68 à 40°K apparaît une structure hyperfine magnétique.

Entre 40 et 38°K le spectre subit une brusque modification qui se traduit par un sensible élargissement de chacune des raies.

De 38 à 4°K le nouvel aspect subsiste, mais la position des raies varie légèrement.

Interprétation. — Les hamiltoniens H_e et H_g d'interaction hyperfine de l'état excité et de l'état fondamental du noyau de ^{57}Fe s'écrivent

$$H_e = -\gamma_e \hbar H I_z + \frac{e^2 q_\alpha Q}{4I(2I-1)}[3I_\alpha^2 - I(I+1) + \eta(I_\beta^2 - I_\gamma^2)], \qquad \text{avec} \quad I = \frac{3}{2},$$

$$H_g = -\gamma_g \hbar H I_z, \qquad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2},$$

où z est la direction du champ magnétique interne H, α, β, γ les directions principales du tenseur gradient de champ électrique et où eq_α et η sont donnés par

$$eq_\alpha = \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2}, \qquad \eta = \frac{\dfrac{\partial^2 V}{\partial \beta^2} - \dfrac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2}}{\dfrac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2}}, \qquad \text{avec} \quad \left|\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2}\right| \geq \left|\frac{\partial^2 V}{\partial \beta^2}\right| \geq \left|\frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2}\right|.$$

1. $T \geq 40$°K. — Les calculs de position et d'intensité des raies correspondant aux huit transitions permises sont compatibles avec les résultats expérimentaux dans ce domaine de température, à condition d'admettre que les directions z et α sont orthogonales. Les énergies des sous-niveaux

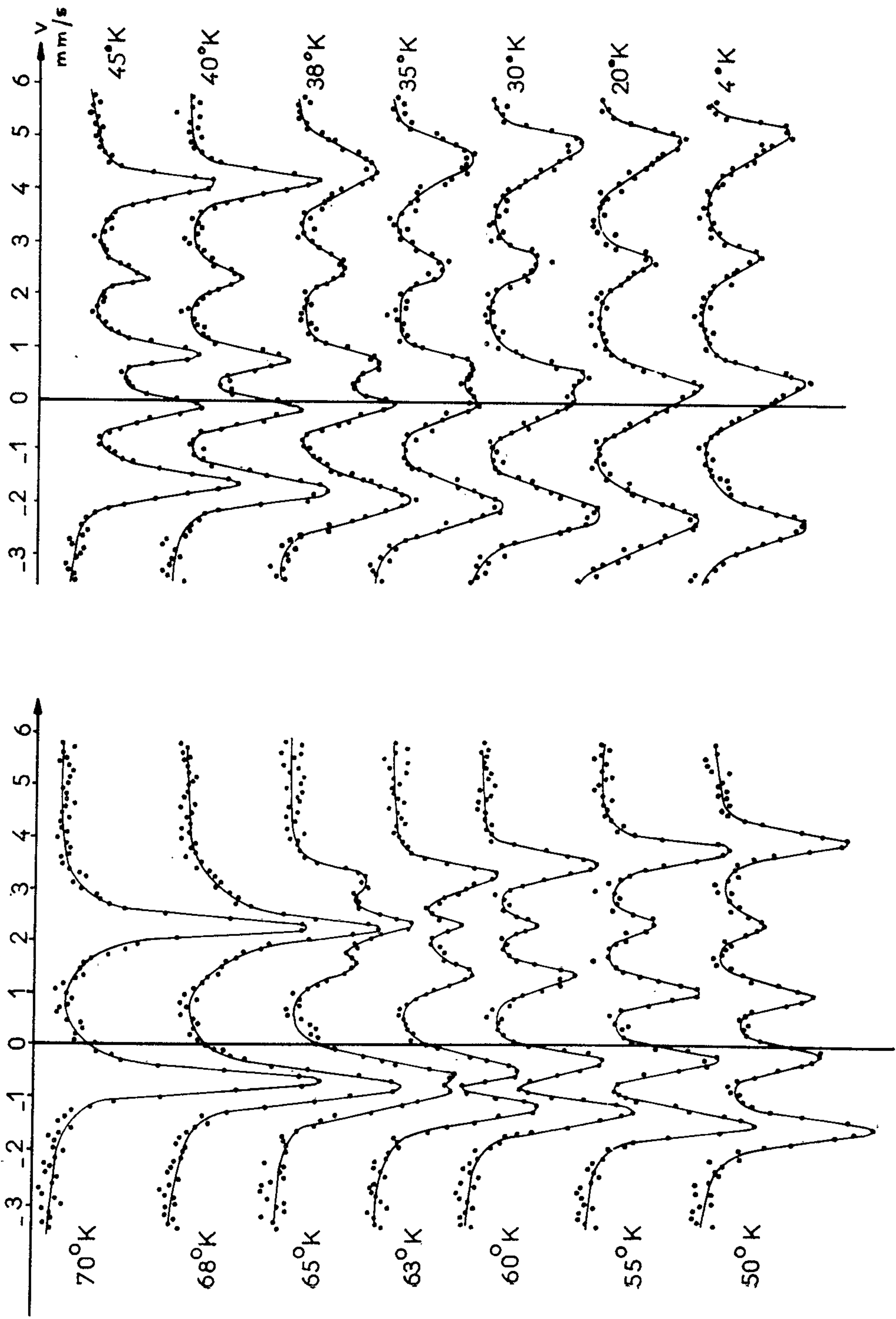

v
mm/s
45°K
40°K
38°K
35°K
30°K
20°K
4°K
70°K
68°K
65°K
63°K
60°K
55°K
50°K
-3
-2
-1
0
1
2
3
4
5
6

Fig. 1.

de l'état excité sont alors données par

$$E_{1,3} = -\frac{1}{2}\gamma_e \hbar H \pm \frac{1}{4} e^2 q_\alpha Q \left[\left(\frac{1+\eta}{2} + \frac{4\gamma_e \hbar H}{e^2 q_\alpha Q} \right)^2 + \frac{(3-\eta)^2}{12} \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$E_{2,4} = \frac{1}{2}\gamma_e \hbar H \pm \frac{1}{4} e^2 q_\alpha Q \left[\left(\frac{1+\eta}{2} - \frac{4\gamma_e \hbar H}{e^2 q_\alpha Q} \right)^2 + \frac{(3-\eta)^2}{12} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Un bon accord est obtenu avec l'expérience en prenant les valeurs de H et de $e^2 q_\alpha Q/2$ représentées en fonction de la température sur les figures 2 et 3, le paramètre η étant nul (à l'exception des spectres à 45 et 40°K pour lesquels les valeurs $\eta = 0{,}12$ et $0{,}18$ sont préférables). La figure 4 montre pour plusieurs spectres la correspondance entre les raies expérimentales et les

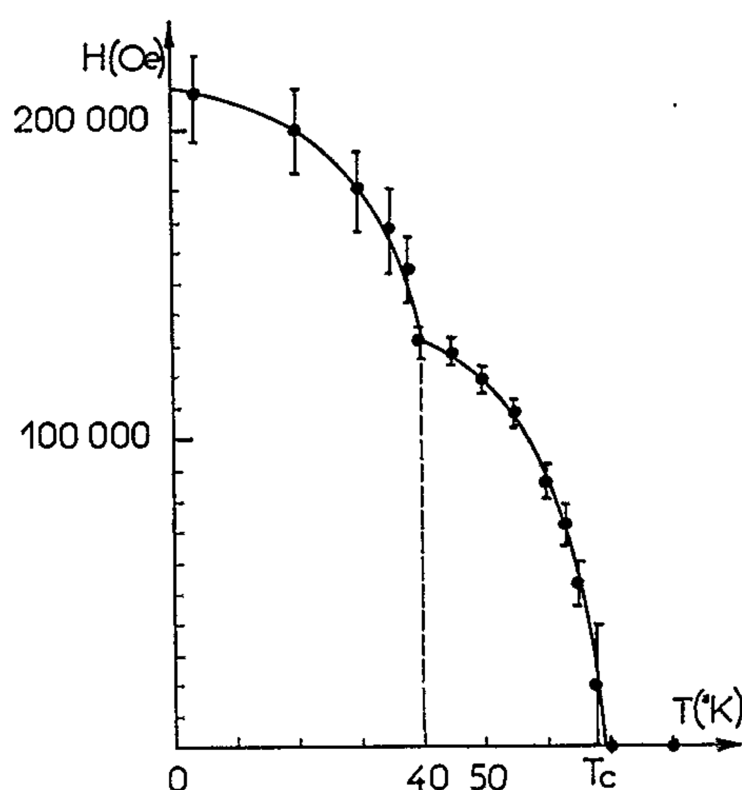


Fig. 2.

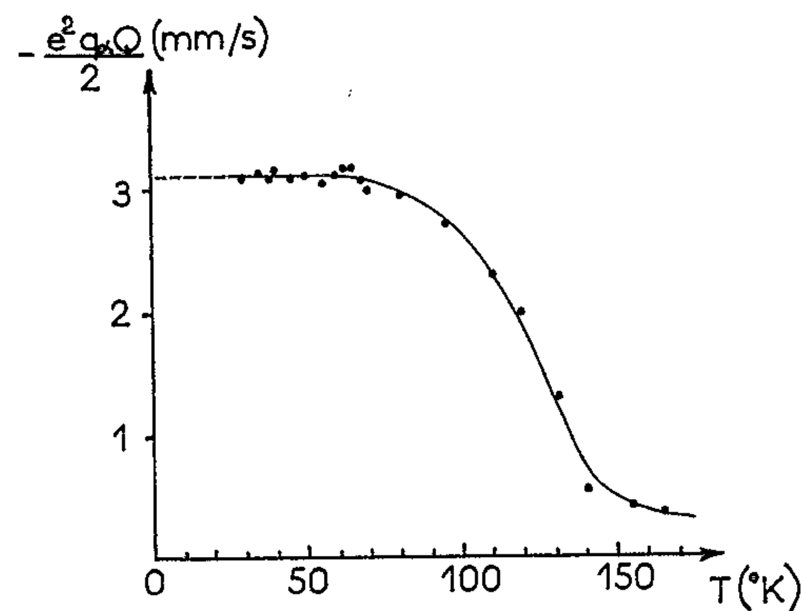


Fig. 3.

raies calculées dans ces conditions. Ces résultats signifient que la direction du champ interne et, par suite, celle du spin de l'ion ferreux sont normales à l'axe quadratique du spinelle, qui est axe de révolution du gradient de champ électrique tant que le champ interne n'est pas trop grand; les valeurs de η différentes de zéro correspondent à un léger accroissement de la composante du gradient dans la direction du champ interne, au détriment de l'autre composante située dans le plan (100). On peut montrer que le signe négatif de $e^2 q_\alpha Q/2$ correspond à une compression des entourages tétraédriques des ions ferreux suivant l'axe quadratique, en accord avec les mesures faites par rayons X et que, d'autre part, la valeur de $|e^2 q_\alpha Q/2|$ doit être égale à celle observée dans le cas de FeF_2 : les valeurs respectives mesurées, soit 36 et 31,2 MHz, sont effectivement voisines. On note enfin sur la figure 3 que les valeurs de $e^2 q_\alpha Q/2$ obtenues pour $T < T_c$ se raccordent convenablement à celles déterminées directement au moyen de la distance entre les deux raies du spectre pour $T > T_c$. Des variations du champ interne en fonction de la température représentées sur la figure 2

on déduit une température de Curie de l'ordre de 69° K, et une valeur limite au zéro absolu, extrapolée d'après les mesures effectuées au-dessus de 40° K, d'environ 150 000 Oe, ce qui est nettement inférieur à la contribution du terme de Fermi (environ 400 000 Oe). On peut montrer que cette différence est due à une contribution orbitale au champ hyperfin.

2. T < 40° K. — La transition magnétique observée vers 39° K a également été décelée par diffraction de neutrons [(2), (3)], bien que la structure magnétique n'ait encore pu être élucidée. Si l'on ne considère que la position moyenne des raies élargies, le calcul effectué en admettant z

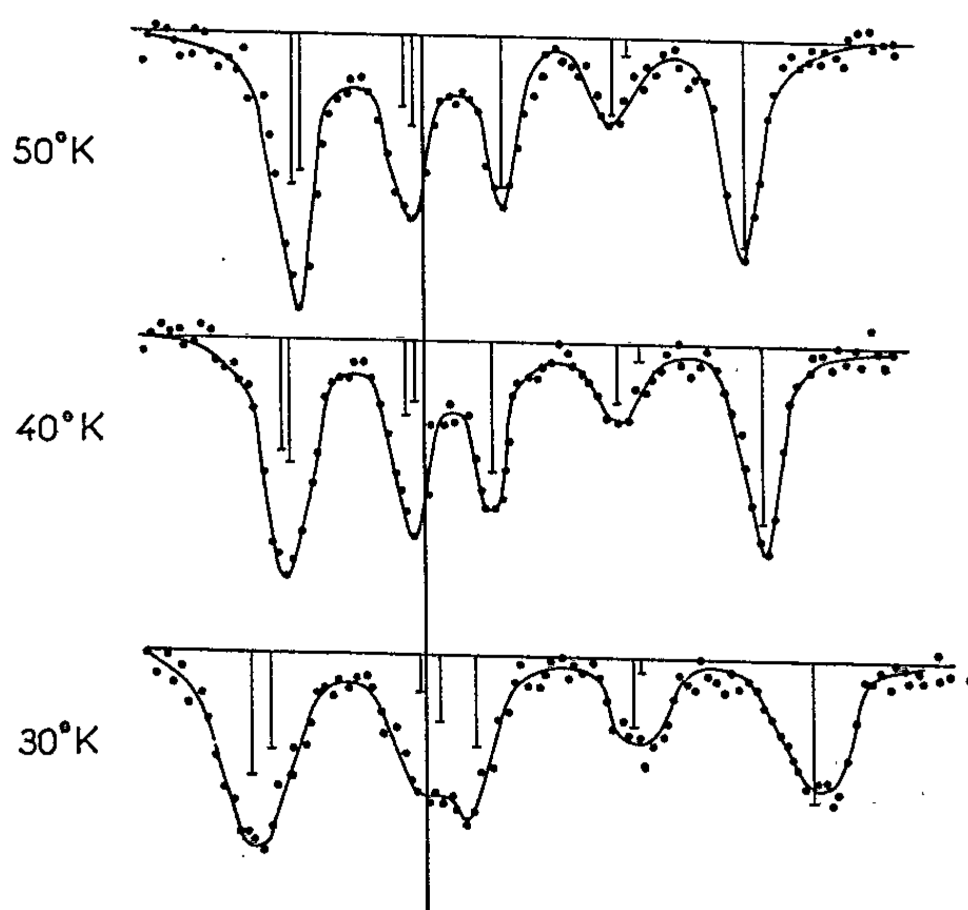


Fig. 4.

perpendiculaire à x et $\eta = 0$ donne toujours des résultats en accord avec l'expérience comme on le voit pour le spectre à 30°K sur la figure 4. Le champ magnétique interne, déterminé dans ces conditions et représenté sur la figure 2, subit une augmentation rapide lorsque la température descend au-dessous de 40° K, et tend au zéro absolu vers une limite de l'ordre de 210 000 Oe qui est très supérieure à la valeur 150 000 Oe extrapolée d'après les mesures effectuées au-dessus de 40° K. Diverses hypothèses proposées pour expliquer ces phénomènes ainsi que l'élargissement des raies sont examinées dans l'article suivant (4) par Madame F. Hartmann avec laquelle nous avons eu de fructueuses discussions.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) Communication au *Colloque sur les Changements de phase* (Rennes, 1, 2 et 3 avril 1965); *Bull. Soc. Sc. de Bretagne* (à paraître).

(2) G. L. Bacchella et M. Pinot, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 537.

(3) G. Shirane et D. E. Cox, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 954.

(4) F. Hartmann-Boutron, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5408.

(*S. P. S. R. M.*, *Centre d'Études nucléaires, Saclay, Essonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude des propriétés de l'ion ferreux dans le chromite de fer à basse température.* Note (*) de Mme **Françoise Hartmann-Boutron**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous montrons que les propriétés électroniques de l'ion Fe^{++} dans un environnement tétraédrique aplati permettent d'expliquer la plupart des résultats obtenus par étude Mössbauer du noyau ^{57}Fe dans $FeCr_2O_4$.

L'étude, par effet Mössbauer, des propriétés du noyau ^{57}Fe dans $FeCr_2O_4$ au-dessous de sa température de Curie ($T_c = 69^oK$), conduit aux résultats suivants [1]; soient Oz l'axe c du cristal, Ox et Oy deux axes parallèles aux autres côtés de la maille tétragonale, $V_{ij}(i, j = x, y, z)$ les composantes du tenseur gradient de champ électrique vu par le noyau, $\vec{I}$ et Q le spin et le moment quadrupolaire nucléaires ($I = 3/2$, $Q \neq 0$ dans l'état nucléaire excité, $I = 1/2$, $Q = 0$ dans le fondamental) et $\vec{H}_n$ le champ hyperfin au niveau du noyau :

1. Le gradient de champ électrique a très sensiblement une symétrie axiale autour de Oz; $|e^2 V_{zz} Q/2h| = 36$ MHz et $V_{zz} < 0$;

2. *a.* $\vec{H}_n \perp Oz$; *b.* $H_n(0^oK) \sim 200\,000$ Oe;

3. Soit OX la direction de $\vec{H}_n$, OY la direction $\perp$. Lorsque T décroît de 70 à 40^oK, la symétrie du gradient de champ électrique s'écarte légèrement d'une symétrie axiale : les axes principaux du gradient sont OX, OY, Oz, et $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$ varie de 0 à $-18\,\%$;

4. Lorsque T décroît au-dessous de 40^oK, le changement de structure magnétique s'accompagne d'un élargissement des raies Mössbauer et d'une brusque augmentation du champ hyperfin. Simultanément η semble redevenir voisin de 0. Enfin les valeurs extrapolées à 0^oK des courbes $H_n(T)$ ($T > 40^oK$) et $H_n(T)$ ($T < 40^oK$) sont telles que

$$H_n^{<}(0) - H_n^{>}(0) \sim 50\,000\,\text{Oe}.$$

Interprétation. — Dans $FeCr_2O_4$ les ions $^{57}Fe^{++}$ étudiés par effet Mössbauer ont un environnement de symétrie tétragonale (les quatre premiers voisins d'un Fe^{++} étant quatre ions O^{--} qui forment un tétraèdre légèrement *aplati*). Nous allons montrer que les propriétés de la couche électronique incomplète ($3d^6$, terme fondamental ^5D, $L = 2$, $S = 2$) de ces ions dans un tel environnement, permettent d'expliquer les points 1, 2, 3. Nous indiquerons enfin diverses hypothèses envisagées pour expliquer le point 4.

A. Dans un environnement tétraédrique, la multiplicité orbitale D de l'ion Fe^{++} se décompose en un doublet inférieur et un triplet supérieur distants de Δ. Si un aplatissement du tétraèdre fait apparaître une légère

distorsion tétragonale, le doublet se décompose en un niveau inférieur $|L = 2, L_z = 0\rangle$, et un niveau supérieur $(1/\sqrt{2})(|L_z = 2\rangle + |L_z = -2\rangle)$ distants de δ; le triplet se décomposant par ailleurs en un doublet $|L_z = \pm 1\rangle$ situé à $\Delta' = \Delta + (\delta/2) - (\delta'/3)$ au-dessus du fondamental et un singulet $(1/\sqrt{2})(|2\rangle - |-2\rangle)$ situé à $\Delta' + \delta'$. La distorsion tétragonale étant faible, on a certainement $\delta, |\delta'| \ll \Delta$, donc $\Delta' \sim \Delta$. Par analogie avec le composé très voisin $FeAl_2O_4$ étudié optiquement par Slack ([2]), on peut estimer que $\Delta \simeq 4\,000\ \text{cm}^{-1}$. Un ordre de grandeur raisonnable pour δ serait $\delta \sim 500\ \text{cm}^{-1} \sim \Delta/10$.

Nous avons négligé jusqu'à présent le couplage spin-orbite $\mathcal{H} = \lambda \vec{L}.\vec{S}$. En effet, pour l'ion libre : $\lambda = -103\ \text{cm}^{-1}$, $|\lambda| \ll \Delta, \delta$. Le champ cristallin étant petit, nous garderons cette même valeur pour Fe^{++} dans $FeCr_2O_4$. Notons que le couplage spin-orbite n'a pas d'effet au 1er ordre à l'intérieur du niveau $|L_z = 0\rangle$. Nous devrons également tenir compte, dans les calculs de perturbation, de l'interaction spin-spin, qui s'écrit, à l'intérieur du terme L, S :

$$W_{ss} = -\rho_{LS} \sum_{ij} \left\{ \frac{1}{2}(L_i L_j + L_j L_i) - \frac{1}{3} L(L+1)\delta_{ij} \right\} S_i S_j.$$

Ici $\rho = +0,95\ \text{cm}^{-1}$ ([3]).

B. *Calcul du gradient de champ électrique créé au niveau du noyau* ^{57}Fe (point 1). — On sait ([4]) que dans les composés ferreux ce gradient est presque entièrement dû à la couche incomplète de l'ion qui porte le noyau. Pour Fe^{++} dans l'état $|L_z = 0\rangle$:

$$V_{jk} = \frac{2}{21}|e|\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3l} \langle L_z = 0 | \frac{3}{2}(L_j L_k + L_k L_j) - \delta_{jk} L(L+1) | L_z = 0 \rangle.$$

D'où : $V_{jk} = 0$ si $j \neq k$, et

$$V_{zz} = -2V_{xx} = -2V_{yy} = \frac{2}{21}|e|\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3l}(-6).$$

On note que :

α. le gradient a une symétrie axiale;

β. V_{zz} est négatif;

γ. $\Delta E/h = |e^2 Q V_{zz}/2h| = (e^2 Q/2h) \times (4/7) \langle 1/r^3 \rangle_{3d}$.

Cette formule est très voisine de celle qu'on obtient pour l'ion Fe^{++} dans FeF_2 ([4]). $(\Delta E/h)_{\text{exp}}$ devrait donc avoir sensiblement la même valeur dans les deux composés : effectivement $(\Delta E/h) = 31$ MHz dans FeF_2 et $(\Delta E/h) = 36$ MHz dans $FeCr_2O_4$.

C. *Étude de la structure hyperfine* (points 2 *a*, 2 *b*). — Les principales contributions à la structure hyperfine sont :

a. La contribution « de contact » (provenant du « terme de Fermi »)

$$\mathcal{H} = -\hbar\gamma_{n\,e}\,\vec{I}.(A\vec{S}),$$

caractérisée, comme l'on sait, par le fait que $A > 0$, et $AS \sim 400\,000$ Oe pour $S = 2$.

b. La contribution du terme d'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques de spin des électrons et le moment magnétique du noyau

$$\mathcal{H} = -2\beta_e \hbar \gamma_{\{ \frac{n}{e}} \frac{5-4S}{S(2L-1)\times 21} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \sum_{jk} I_j S_k \left\langle \frac{3}{2}(L_j L_k + L_k L_j) - \delta_{jk} L(L+1) \right\rangle.$$

c. La contribution due à l'effet combiné au 2e ordre du couplage spin-orbite et du terme orbital

$$\mathcal{H} = 2\beta_e \hbar \gamma_{\{ \frac{n}{e}} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \vec{L}.\vec{I}.$$

Tous calculs faits, on trouve

$$\vec{H}_n = U\left(\frac{\langle \vec{S} \rangle}{S}\right) + V\left(\frac{\langle \vec{S}_z \rangle}{S}\right) = U\left(\frac{\langle \vec{S}_\perp \rangle}{S}\right) + (U+V)\left(\frac{\langle \vec{S}_{\parallel} \rangle}{S}\right),$$

avec

$$\frac{U}{S} = A - \beta_e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \left(\frac{1}{7} + \frac{12|\lambda|}{\Delta'}\right) \quad \text{et} \quad \frac{V}{S} = \beta_e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \left(\frac{3}{7} + \frac{12|\lambda|}{\Delta'}\right).$$

L'expérience montre que $\vec{H}_n$ est $\perp$ à Oz : on en déduit que $\langle \vec{S} \rangle$ est $\perp$ à Oz et que, à 0°K, $H_n = U$. Avec les valeurs numériques adoptées et en admettant que $\langle r^{-3} \rangle_{3d} \sim 30\ \text{Å}^{-3}$ ([4]), on trouve $U \sim 160\,000$ Oe, en bon accord avec les valeurs extrapolées (150 000 et 210 000 Oe). Notons que $U + V \sim 550\,000$ Oe : la structure hyperfine est donc extrêmement anisotrope.

D. *Hamiltonien de spin* (point 2 *a*). — Le calcul montre que la principale contribution à l'hamiltonien de spin est de la forme :

$$\mathcal{H} = DS_z^2 = 3\left(\frac{\lambda^2}{\Delta'} + \rho\right) S_z^2.$$

Numériquement, $D \sim +10\ \text{cm}^{-1}$.

Le plan xOy est donc un plan de facile aimantation pour les spins des ions Fe^{++}; le « champ d'anisotropie » auquel ils sont soumis lorsqu'on essaie de les en écarter est d'ailleurs considérable : $H_A \sim 200\,000$ Oe à 0°K. Expérimentalement, il n'est donc pas étonnant que les spins des fers restent constamment dans xOy, et il est vraisemblable que cette très forte anisotropie a un effet important sur la structure magnétique de $FeCr_2O_4$ (pour les ions Cr^{3+}, $|D| \leq 1\ \text{cm}^{-1}$).

E. *Effet du champ moléculaire sur le gradient de champ électrique* (point 3). — Soit OX la direction du champ moléculaire $\vec{H}_M$ vu par un ion Fe^{++}. A des températures assez basses, seul le niveau le plus bas de Fe^{++} dans ce champ est peuplé. Sa fonction d'onde est, en première approximation, $\psi_0 = |L_z = 0\rangle \psi_{\text{spin}}$ avec, par définition,

$$OX_x \psi_{\text{spin}} = -2\psi_{\text{spin}}$$

soit encore

$$\psi_{\text{spin}} = \left(\frac{1}{4}\right)[|S_z = 2\rangle - 2|S_z = +1\rangle + \sqrt{6}|S_z = 0\rangle - 2|S_z = -1\rangle + |S_z = -2\rangle].$$

En présence des perturbations dues au couplage spin-orbite et à l'interaction spin-spin entre électrons, $\Psi_0 \to \Psi_{\text{pert}}$, telle que

$$\Psi_{\text{pert}} = \Psi_0 - \frac{\sqrt{6}}{2}\frac{\lambda}{\Delta'}[\,|L_z = 1\rangle(S^-\psi_{\text{spin}}) + |L_z = -1\rangle(S^+\psi_{\text{spin}})]$$
$$+ \frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{\lambda^2}{\Delta'\delta} + \frac{\rho}{\delta}\right)\left(\frac{|L_z = 2\rangle + |L_z = -2\rangle}{\sqrt{2}}\right)(S^{-2}\psi_{\text{spin}} + S^{+2}\psi_{\text{spin}}) + \ldots$$

Le gradient de champ électrique créé par cette fonction a pour axes principaux OXYz et est tel que :

$$V_{XX} \propto 3 + 54\left(\frac{\lambda^2}{\Delta'\delta} + \frac{\rho}{\delta}\right); \qquad V_{YY} \propto 3 - 54\left(\frac{\lambda^2}{\Delta'\delta} + \frac{\rho}{\delta}\right); \qquad V_{zz} \propto -6,$$

donc

$$\eta = -18\left(\frac{\lambda^2}{\Delta'\delta} + \frac{\rho}{\delta}\right).$$

On a donc $V_{XX} > V_{YY}$, en accord avec l'expérience et, *avec les valeurs numériques adoptées* $(|\eta|)_{\text{théor}} \sim 13\ \%$, à comparer à $|\eta|_{\text{exp}} \sim 18\ \%$ à 45°K. Par ailleurs, il est clair que quand $T \to T_c$, les populations des différents niveaux de spin dans $\vec{H}_M$ devenant égales, η va tendre vers zéro. Compte tenu de la grosse incertitude sur δ, ceci montre que le mécanisme envisagé contribue certainement à η. Il n'en existe d'ailleurs pas d'autre dans une symétrie tétragonale; par contre, on doit noter que, même si δ était grand, une *très faible* distorsion orthorhombique (magnétostriction ?) permettrait d'expliquer les η observés.

F. *Hypothèses relatives au point* 4 [il s'agit d'expliquer à la fois l'élargissement des raies et la différence $H_n^<(0) - H_n^>(0)$]. — *a*. Anisotropie du champ hyperfin dans xOy et passage, quand $T \searrow$, d'une structure magnétique telle que $(\vec{S}_x, \vec{O}x) = n\,(\pi/2)$ à une structure en hélice d'angle différent de $\pi/2$? Mais le calcul conduit (pour $\delta \sim 500\ \text{cm}^{-1}$) à une anisotropie $\sim 12\,000$ Oe, donc insuffisante ? *b*. Petite contribution des ions magnétiques voisins au champ hyperfin (5), qui varierait avec la structure magnétique ? *c*. Très faible distorsion orthorhombique de l'environnement dans l'une ou l'autre des phases magnétiques ? Pour l'instant, aucune de ces explications n'est entièrement satisfaisante et des résultats expérimentaux supplémentaires seraient précieux pour résoudre ce problème.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) P. Imbert et E. Martel, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5404. J'ai eu à ce sujet, avec P. Imbert et E. Martel, de nombreuses et utiles discussions.

(2) G. A. Slack, *Phys. Rev.*, 134 A, 1964, p. 1269.

(3) M. H. L. Pryce, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 1107.

(4) A. Abragam et F. Boutron, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2404.

(5) A. J. Heeger et T. Houston, *Proc. Int. Conf. on Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 395.

(*Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise et S.P.S.R.M., Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Calcul des constantes de couplage spin-phonons de l'ion* Fe^{++} *dans un site octaédrique.* Note (*) de MM. **Robert Guermeur, Jacques Joffrin, Alain Levelut** et **Jean Penné**, présentée par M. Jean Laval.

A l'aide d'un modèle de charges ponctuelles, nous avons calculé les constantes de couplage G_{00}, G_{11} et G_{44} de l'hamiltonien d'interaction spin-phonons de l'ion Fe^{++}. Les valeurs trouvées sont comparées avec les mesures effectuées sur des cristaux de périclase (MgO).

Dans le modèle étudié, l'impureté paramagnétique Fe^{++} en substitution dans un cristal de périclase est au centre d'un octaèdre régulier formé par les six premiers voisins O^{--} qui sont seuls pris en compte; l'interaction du spin de Fe^{++} et des déformations du cristal se fait par le truchement du couplage spin-orbite.

En l'absence de déformation et compte tenu de l'action d'un champ magnétique extérieur, l'hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_c + \lambda\vec{L}.\vec{S} + \beta(\vec{L} + 2\vec{S}).\vec{H},$$

$\mathcal{H}_0$ est l'hamiltonien de l'ion libre dans l'approximation du champ central,

$$V_c = \sum_i V_c^i, \qquad 1 \leqq i \leqq 6.$$

V_c^i est l'énergie potentielle du $i^{\text{ième}}$ électron $3d$ dans le champ des six ions voisins, avec ([1])

$$V_c^i = V_0 + \frac{7}{2} D_4 \left[Y_{4,0}^{(i)} + \frac{\sqrt{70}}{14} (Y_{4,4}^{(i)} + Y_{4,-4}^{(i)}) \right],$$

où $Y_{l,m}^{(i)} = Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i)$.

Dans le cas d'un modèle de charges ponctuelles :

$$\beta_4 = \frac{Z_i e e_{eff} \overline{r^4}}{R^5},$$

$$D_4 = \frac{2}{3} \pi R \beta_4,$$

R est la distance de l'ion central aux premiers voisins de charge $-Z_i e$ et e la valeur absolue de la charge de l'électron; nous remplaçons $Z_i e$ par $Z_i e_{eff}$ pour tenir compte de la covalence. Nous prendrons seul en considération le terme fondamental $3d^6\ {}^5D$ de Fe^{++}, car les autres termes n'introduisent que des contributions négligeables; il est séparé par le champ cristallin en un triplet Γ_5 d'énergie $-4\,D_q$ et un doublet Γ_3 d'énergie $+\,6\,D_q$.

A partir de l'expression de V_c donnée ci-dessus, on trouve $D_q = -(1/6) R\beta_4$ le facteur -1 résultant de la sommation sur les six électrons.

Le couplage spin-orbite lève partiellement la dégénérescence du niveau Γ_5, laissant comme niveau fondamental un triplet dont une base orthonormée est constituée par les trois fonctions suivantes exprimées à l'ordre zéro en λ/D_q sur les fonctions ${}^5D$ (L, S)

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{3}{20}}[(2,1)-(-2,1)+2(1,2)] - \sqrt{\frac{1}{10}}(-1,0);$$

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{1}{5}}[(2,0)-(-2,0)] + \sqrt{\frac{3}{10}}[(1,1)-(-1,-1)];$$

$$\psi_{-1} = \sqrt{\frac{3}{20}}[(2,-1)-(-2,-1)-2(-1,-2)] + \sqrt{\frac{1}{10}}(1,0).$$

Sur ces trois fonctions, l'opérateur $\beta\vec{H}.(\vec{L}+2\vec{S})$ est diagonal et peut s'écrire $g\beta\vec{S}'.\vec{H}$. S' est le « spin effectif »; il vaut 1. Le facteur gyromagnétique g vaut 7/2 à l'ordre zéro en λ/D_q.

Au terme statique du potentiel cristallin, il faut ajouter maintenant un terme V'_c qui représente ses variations sous l'influence des déformations; il est possible de le développer en fonction des coordonnées normales des oscillations et de ne retenir que celles qui sont symétriques ([2]).

Au premier ordre, il vient

$$V'_{ci} = \sum_j V_i^j Q_j, \qquad V'_c = \sum_i V'_{ci} \qquad (1 \leq i, j \leq 6).$$

Les coordonnées normales s'expriment en fonction du tenseur des déformations.

$$\Gamma_1 \quad Q_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}[(X_1-X_2)+(Y_3-Y_4)+(Z_5-Z_6)] = \frac{\sqrt{6}}{3} R(e_{xx}+e_{yy}+e_{zz});$$

$$\Gamma_3 \begin{cases} Q_2 = \frac{1}{2}[(X_1-X_2)-(Y_3-Y_4)] = R(e_{xx}-e_{yy}), \\ Q_3 = \frac{\sqrt{3}}{6}[(X_1-X_2)+(Y_3-Y_4)-2(Z_5-Z_6)] = \frac{\sqrt{3}}{3} R(e_{xx}+e_{yy}-2e_{zz}); \end{cases}$$

$$\Gamma_5 \begin{cases} Q_4 = \frac{1}{2}[(X_3-X_4)+(Y_1-Y_2)] = Re_{xy}, \\ Q_5 = \frac{1}{2}[(Y_5-Y_6)+(Z_3-Z_4)] = Re_{yz}, \\ Q_6 = \frac{1}{2}(Z_1-Z_2)+(X_5-X_6)] = Re_{zx}, \end{cases}$$

où

$$e_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} \quad \text{et} \quad e_{xy} = \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}.$$

V'_{ci} est de la forme $V'_{ci} = \sum_k (Z_k e e_{eff}/r_{0k})$, où r_{0k} est la distance réelle entre l'ion central et l'ion voisin k. Pour des déformations petites, ce

potentiel peut être développé en harmoniques sphériques, en ne gardant que les termes du premier ordre en Q_i.

$$\Gamma_1 \quad V_{1l} = \frac{3\sqrt{6}}{2}\beta_2 + \beta_4\sqrt{6}\left[-\frac{15}{8} + \frac{35}{18}\sqrt{\pi}\,Y^{(l)}_{4,0} + \frac{5}{36}\sqrt{70\pi}\,(Y^{(l)}_{4,4} + Y^{(l)}_{4,-4})\right];$$

$$\Gamma_3 \begin{cases} V_{2l} = \frac{3}{5}\sqrt{30\pi}\,\beta_2\,(Y^{(l)}_{2,2} + Y^{(l)}_{2,-2}) - \frac{5}{6}\sqrt{10\pi}\,\beta_4\,(Y^{(l)}_{4,2} + Y^{(l)}_{4,-2}), \\ V_{3l} = -\frac{6}{5}\sqrt{15\pi}\,\beta_2\,Y^{(l)}_{20} - \frac{25}{18}\sqrt{3\pi}\,\beta_4\,Y^{(l)}_{4,0} + \frac{5}{36}\sqrt{210\pi}\,\beta_4\,(Y^{(l)}_{4,4} + Y^{(l)}_{4,-4}); \end{cases}$$

$$\Gamma_5 \begin{cases} V_{4l} = i\,\frac{2}{5}\sqrt{30\pi}\,\beta_2\,(Y^{(l)}_{2,2} - Y^{(l)}_{2,-2}) - i\,\frac{1}{3}\sqrt{10\pi}\,\beta_4\,(Y^{(l)}_{4,2} - Y^{(l)}_{4,-2}), \\ V_{5l} = -i\,\frac{2}{5}\sqrt{30\pi}\,\beta_2\,(Y^{(l)}_{2,1} + Y^{(l)}_{2,-1}) + i\,\frac{1}{6}\sqrt{35\pi}\,\beta_4\,(Y^{(l)}_{4,3} + Y^{(l)}_{4,-3}) - i\,\frac{1}{6}\sqrt{5\pi}\,(Y^{(l)}_{4,1} + Y^{(l)}_{4,-1}), \\ V_{6l} = \frac{2}{5}\sqrt{30\pi}\,\beta_2\,(Y^{(l)}_{2,1} - Y^{(l)}_{2,-1}) + \frac{1}{6}\sqrt{35\pi}\,\beta_4\,(Y^{(l)}_{4,3} - Y^{(l)}_{4,-3}) + \frac{1}{6}\sqrt{5\pi}\,(Y^{(l)}_{4,1} - Y^{(l)}_{4,-1}). \end{cases}$$

On exprime d'une manière condensée l'action de ce potentiel de déformation sur les trois niveaux du spin effectif $S' = 1$ de l'ion Fe^{++} sous la forme d'un hamiltonien d'interaction

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} = {} & \frac{G_{00}}{6R} Q_1 \sqrt{6}\, S^2 + \frac{G_{11}}{4R}[3 Q_2 (S_x^2 - S_y^2) + Q_3\sqrt{3}\,(S^2 - 3S_z^2)] \\ & + \frac{G_{44}}{R}[Q_4 (S_x S_y + S_y S_x) + Q_5 (S_y S_z + S_z S_y) + Q_6 (S_z S_x + S_x S_z)] \\ = {} & \frac{1}{3} G_{00} (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})\, S^2 \\ & + \frac{1}{4} G_{11}[(2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})(2S_z^2 - S_x^2 - S_y^2) + 3(e_{xx} - e_{yy})(S_x^2 - S_y^2)] \\ & + G_{44}[e_{xy}(S_x S_y + S_y S_x) + e_{yz}(S_y S_z + S_z S_y) + e_{zx}(S_z S_x + S_x S_z)]. \end{aligned}$$

Les expressions des trois constantes indépendantes intervenant dans $\mathcal{H}_{\text{int}}$ sont

$$G_{00} = 18 R\beta_2 - \frac{125}{6} R\beta_4,$$

$$G_{11} = -\frac{6}{35} R\beta_2 + \frac{10}{63} R\beta_4,$$

$$G_{44} = -\frac{3}{35} R\beta_2 + \frac{1}{21} R\beta_4.$$

Pour évaluer ces grandeurs, il faut connaître deux paramètres; nous prendrons la valeur de D_q obtenue par l'observation du spectre optique ([3]) et le rapport β_2/β_4 calculé par Freeman et Watson ([4]).

Nous avons ainsi $R\beta_4 = -6 D_q = -6180\ \text{cm}^{-1}$,

$$\frac{\beta_2}{\beta_4} = 4{,}90.$$

Les valeurs trouvées pour G_{00}, G_{11} et G_{44}, exprimées en cm^{-1} par unité de déformation sont comparées aux résultats expérimentaux dans le

tableau ci-dessous :

	Mesures statiques [5].	Mesures dynamiques [6].	Valeurs calculées.
G_{00}.....	–	–	–417 000
G_{11}.....	+800	650	+ 4 210
G_{44}.....	+540	380	+ 2 300
$\frac{G_{11}}{G_{44}}$.....	+1,48	+1,71	+1,83

Les valeurs calculées pour G_{11} et G_{44} sont trop grandes. Cependant, des calculs en cours semblent montrer que la considération d'un écart à la symétrie octaédrique du site permettra de corriger favorablement ces résultats.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) W. Low et M. Weger, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1119.

(2) J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 72.

(3) W. Low et M. Weger, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1130.

(4) A. J. Freeman et R. E. Watson, *Magnetism*, II A, Academic Press, 1965, p. 167.

(5) G. D. Watkins et E. Feher, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, II, n° 7, 1962, p. 29.

(6) N. S. Shiren, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, II, n° 7, 1962, p. 29.

(*Laboratoire de Physique théorique, Collège de France,*
11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Modifications de la densité et de la mobilité des porteurs majoritaires dans du germanium type* N *bombardé par des protons de* 600 MeV. Note (*) de Mme **Danielle Daspet**, MM. **Francis Cambou** et **Yann Gervais de Lafond**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Des échantillons de germanium type N et résistivité 1,1 Ω.cm ont été irradiés à température ambiante au synchrocyclotron du C. E. R. N. jusqu'à des flux intégrés de 3.10^{14} p/cm², par des protons de 600 MeV.

Les figures 1 et 2 représentent les variations en cours d'irradiation de la résistivité et du coefficient de Hall; ces figures font apparaître la conversion du semi-conducteur du type N en type P par une dose intégrée de $2,4.10^{14}$ p/cm².

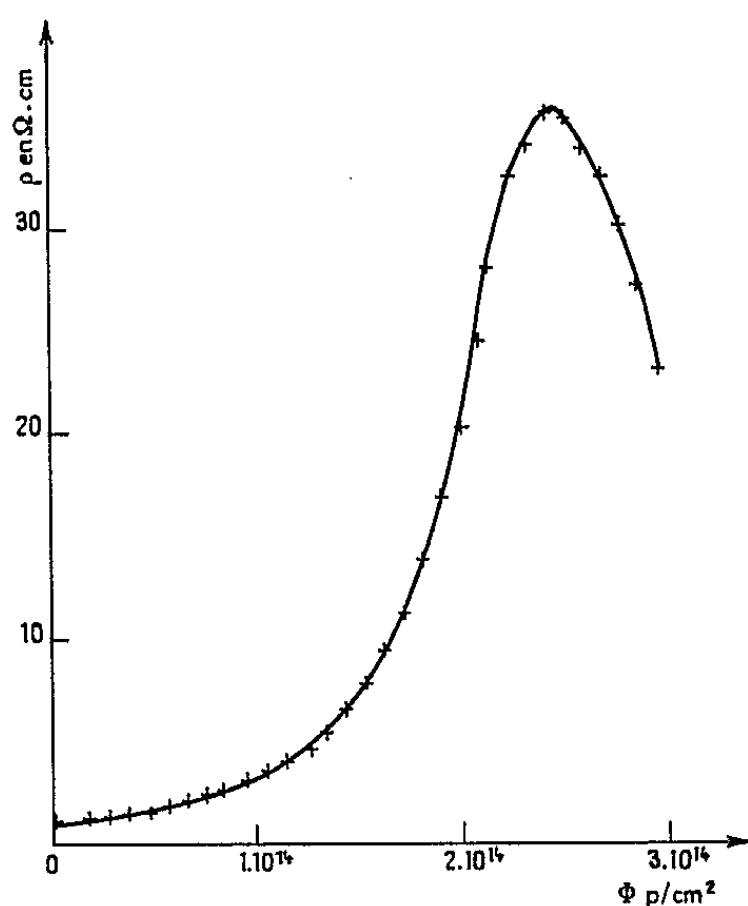


Fig. 1.

La diminution du nombre de porteurs au début de l'irradiation est de 8 électrons par proton et par centimètre, ce qui conduit dans le modèle de James et Lark-Horovitz (1) à un taux d'introduction de centres accepteurs de 5 par proton et par centimètre.

La figure 3 représente la variation en cours d'irradiation de la mobilité μ_H/μ_{H_0}.

La courbure concave correspond d'après la théorie de Brooks-Herring (2) à l'introduction d'amas de défauts. La contribution de la diffusion cou-

lombienne est négligeable puisque l'énergie moyenne de recul ne dépasse pas 160 eV; ces amas ont pour origine le recul produit par interaction nucléaire.

En négligeant l'interférence entre la contribution nucléaire et le terme coulombien ([3]) il a été possible de calculer, pour l'énergie de 600 MeV, la

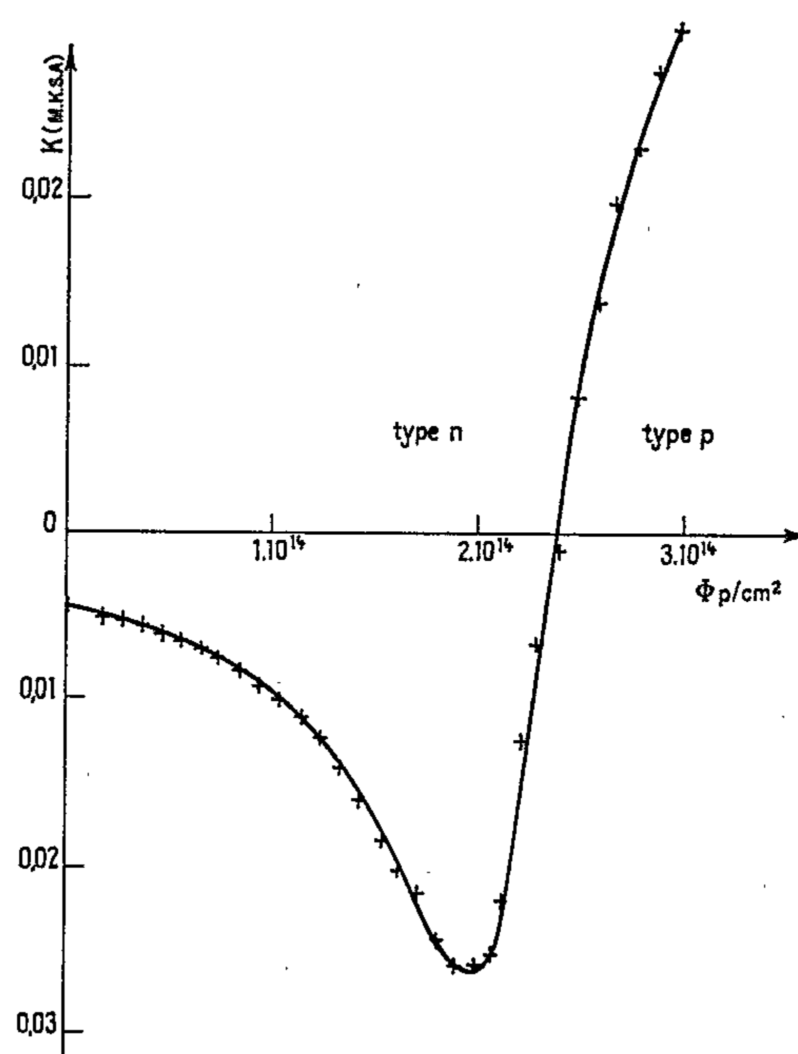


Fig. 2.

section efficace de diffusion élastique ainsi que l'énergie moyenne de recul nucléaire. On a ainsi trouvé

$$\sigma_{en} = 0{,}6 \text{ barn} \qquad \text{et} \qquad T_{en} = 225 \text{ keV}. \tag{1}$$

La théorie de Crawford et Cleland ([4]) fournit l'expression de la pente à l'origine :

$$\left[\frac{d\left(\frac{\mu_H}{\mu_{H_0}}\right)}{d\varphi}\right]_{\varphi=0} = \frac{3}{4} v \sigma_{en} \eta, \tag{2}$$

en désignant par :

v, le volume effectif moyen lié aux zones de charges d'espace introduites par l'irradiation;

η, la densité d'atomes de germanium;

σ_{en}, la section efficace de diffusion élastique nucléaire.

La valeur expérimentale de cette pente déterminée sur la figure 3 est de $4{,}7 \cdot 10^{-19}$ M. K. S. A., ce qui conduit, grâce à (2) et avec $\sigma_{en} = 0{,}6$ barn, à une valeur égale à 3 500 Å pour le rayon effectif moyen r_{eff}.

L'étude théorique de Gossick ([5]) sur les amas de défauts permet d'évaluer les rayons r_1 de la zone de désordre et r_2 de la zone de charge d'espace,

et d'en déduire le rayon effectif moyen r_{eff}. Le calcul du parcours R du recul primaire, effectué en utilisant les théories de Holmes ([6]) et de Lindhard ([7]) pour la valeur $\overline{T}_{en} = 225$ keV. La différence $r_2 - r_1$ est supérieure à la longueur de Debye-Hückel dans l'échantillon ($L_2 = 1300$ Å) et l'expression de r_2 s'écrit

$$r_2 = r_1 + \left(\frac{2q\psi}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} L_2, \tag{3}$$

où ψ est la hauteur de la barrière de potentiel liée à la densité d'accepteurs N_A à l'intérieur de la zone de désordre.

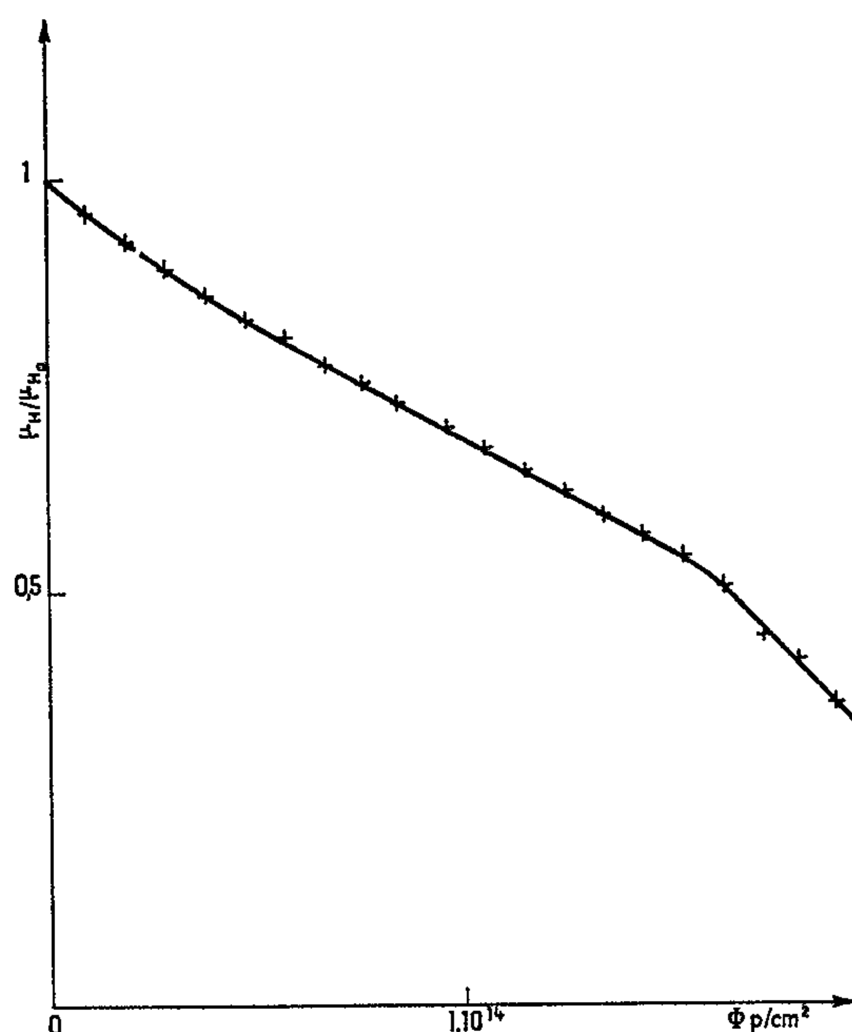


Fig. 3.

Si on suppose que chaque déplacement atomique crée un accepteur :

$$\psi = 0,465 \text{ V},$$

la relation

$$r_{eff} = \frac{r_1 + r_2}{2} \tag{4}$$

permet de déterminer r_{eff} et conduit à $r_{eff} = 4500$ Å.

La valeur expérimentale tirée de la figure 3 est en accord avec le résultat théorique ci-dessus, ce qui confirme l'importance du rôle joué par les interactions nucléaires des protons relativistes de très grandes énergies.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

([1]) P. Baruch, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1958.
([2]) H. Brooks, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 879.

(3) Y. Gervais de Lafond, F. Cambou et D. Daspet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4709.

(4) J. H. Crawford Jr. et J. W. Cleland, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1204.

(5) B. R. Gossick, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1214.

(6) D. K. Holmes, *Proc. Inter. School of Phys. « Enrico Fermi ». Radiation Damage in Solids*, D. S. Billington éd., Academic Press, 1962, p. 218.

(7) J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff et P. V. Thomsen, *Mat. Fys. Med. Kong. Danske. Vid. Sels*, 33, n° 10, 1963, p. 1.

(*Centre d'Études spatiales des rayonnements de la Faculté des Sciences de Toulouse, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude, par résonance paramagnétique électronique, du chlorate de potassium irradié aux rayons X.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Fayet** et **Bernard Thieblemont**, présentée par M. Alfred Kastler.

Par irradiation, à température ordinaire, du chlorate de potassium aux rayons X, on obtient au moins trois centres paramagnétiques. L'un d'eux est constitué par le radical ClO_2.

Le chlorate de potassium est un cristal monoclinique de groupe spatial P $2_1/m$. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 4{,}647$, $b = 5{,}589$, $c = 7{,}085$. Les directions qui portent a et c font entre elles un angle de 109° 38′.

Par cristallisation dans l'eau pure on obtient des cristaux ayant la forme de plaques très minces parallèles au plan [001]; par addition d'urée il est possible d'obtenir des cristaux plus épais aux propriétés identiques.

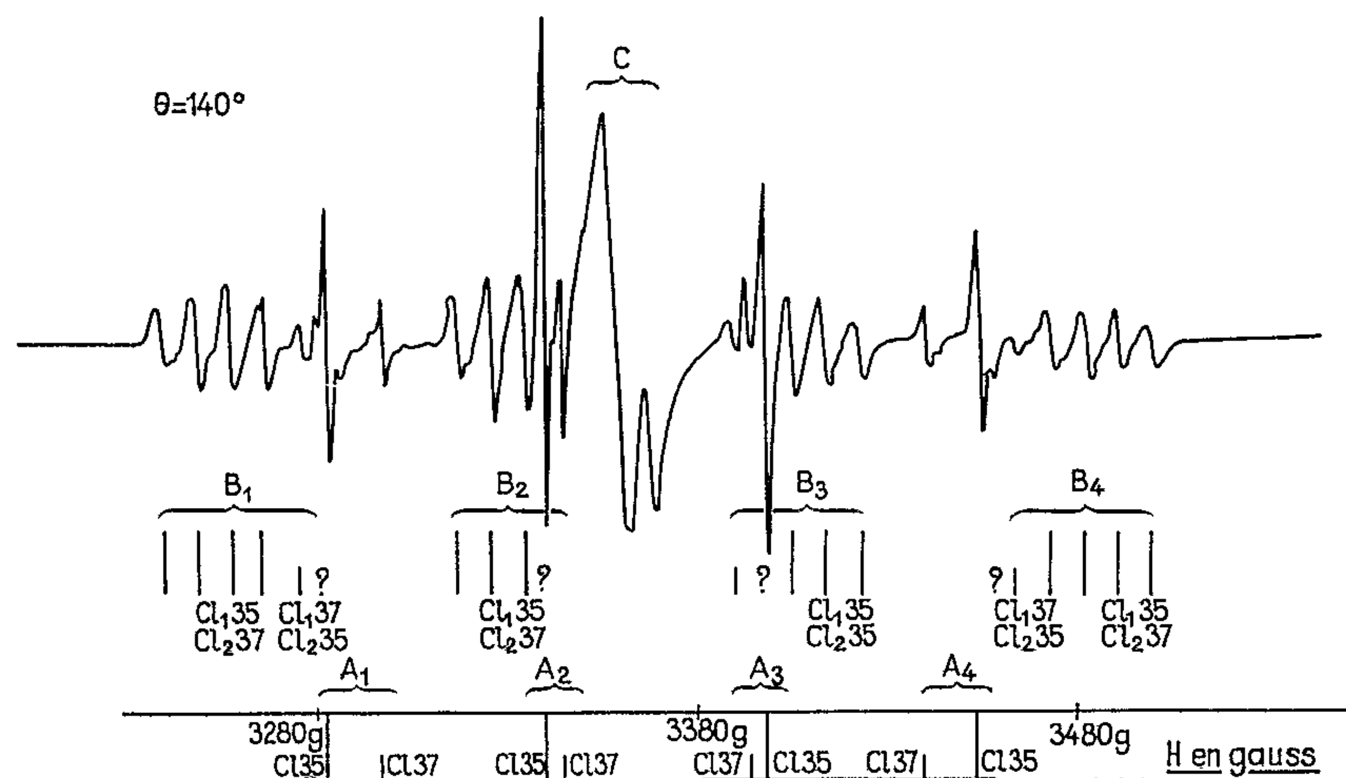


Fig. 1 *a*. — Spectre pour $\theta = 140°$ et nature des isotopes du chlore intervenant dans les raies hyperfines observées.

Les monocristaux obtenus ont été soumis au rayonnement total émis par un tube à anticathode de tungstène soumis à une tension de 50 kV.

Les figures 1*a* et 1*b* représentent les spectres obtenus lorsque le champ magnétique H est perpendiculaire à l'axe binaire du cristal et fait avec la direction a des angles θ respectivement égaux à 140 et 115°.

Ces orientations sont celles pour lesquelles l'analyse du spectre est la plus simple. Elles permettent de distinguer trois groupes de raies :

1° Un groupe de raies C sans structure hyperfine résolue, situé au centre du spectre.

2° Un groupe de raies B dont la structure hyperfine montre que deux noyaux de chlore $Cl_{(1)}$ et $Cl_{(2)}$ non équivalents interviennent dans le centre qui lui donne naissance. Il pourrait apparaître 64 raies correspondant aux combinaisons isotopiques $^{35}Cl_{(1)}$, $^{35}Cl_{(2)}$ (intensité relative 9) $^{37}Cl_{(1)}$, $^{35}Cl_{(2)}$ (intensité relative 3) $^{35}Cl_{(1)}$, $^{37}Cl_{(2)}$ (intensité relative 3) $^{37}Cl_{(1)}$, $^{37}Cl_{(2)}$ (intensité relative 1). Des raies attribuables aux trois premières combinaisons ont pu être observées. En réalité, on constate sur la figure 1 *b* que chaque raie est faiblement dédoublée, peut-être par suite de l'existence de deux sites possibles.

La figure 2 représente la position moyenne des raies B relatives à l'isotope ^{35}Cl et la variation du facteur *g* lorsque H tourne de 180° autour

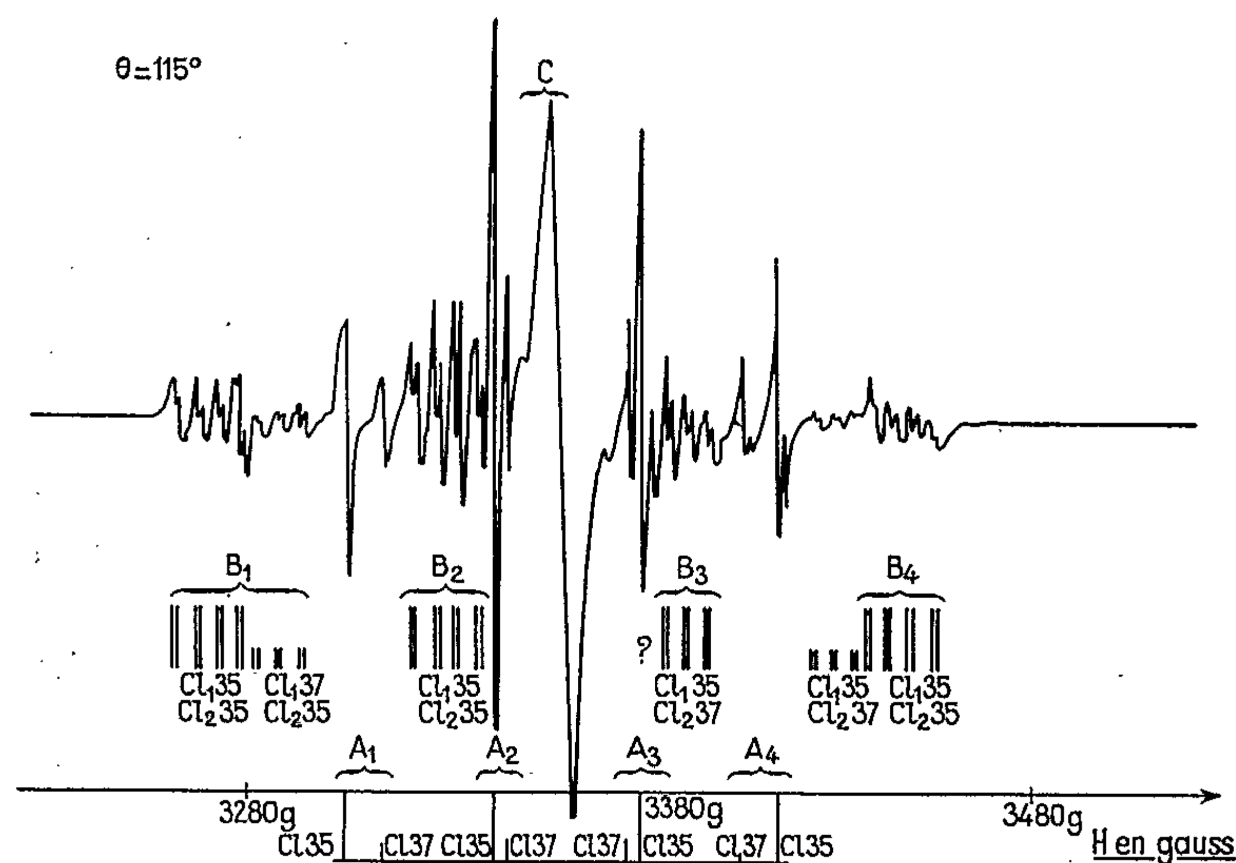


Fig. 1 *b*. — Spectre pour θ = 115° et nature des isotopes du chlore intervenant dans les raies hyperfines observées.

de l'axe binaire du cristal. Elle montre que le spectre B est symétrique par rapport à une direction voisine de l'axe *c* en ce qui concerne les valeurs de *g* et la structure hyperfine due à l'un des noyaux de chlore que nous appelons $Cl_{(1)}$. Le second noyau de chlore $Cl_{(2)}$ fournit une structure hyperfine qui varie symétriquement par rapport à une direction voisine de l'axe *a*.

Un centre présentant une structure hyperfine qualitativement analogue à celle du spectre B a été attribué au radical $ClO\text{-}ClO_3$ par Hasty [1]. En dehors des objections formulées par Atkins [2], nous pensons qu'il y a incompatibilité entre ses résultats expérimentaux et la symétrie du cristal.

Le noyau de chlore $Cl_{(1)}$ pourrait être celui d'un atome de chlore provenant de la décomposition de l'ion ClO_3^- en $Cl^{\cdot}$ et O_3^-. Nous avons en effet,

observé, par absorption optique, une bande située vers 4 600 Å qui a été attribuée à O_3^- (²) et d'autre part, le radical paramagnétique O_3^- peut fournir une raie de résonance du groupe C.

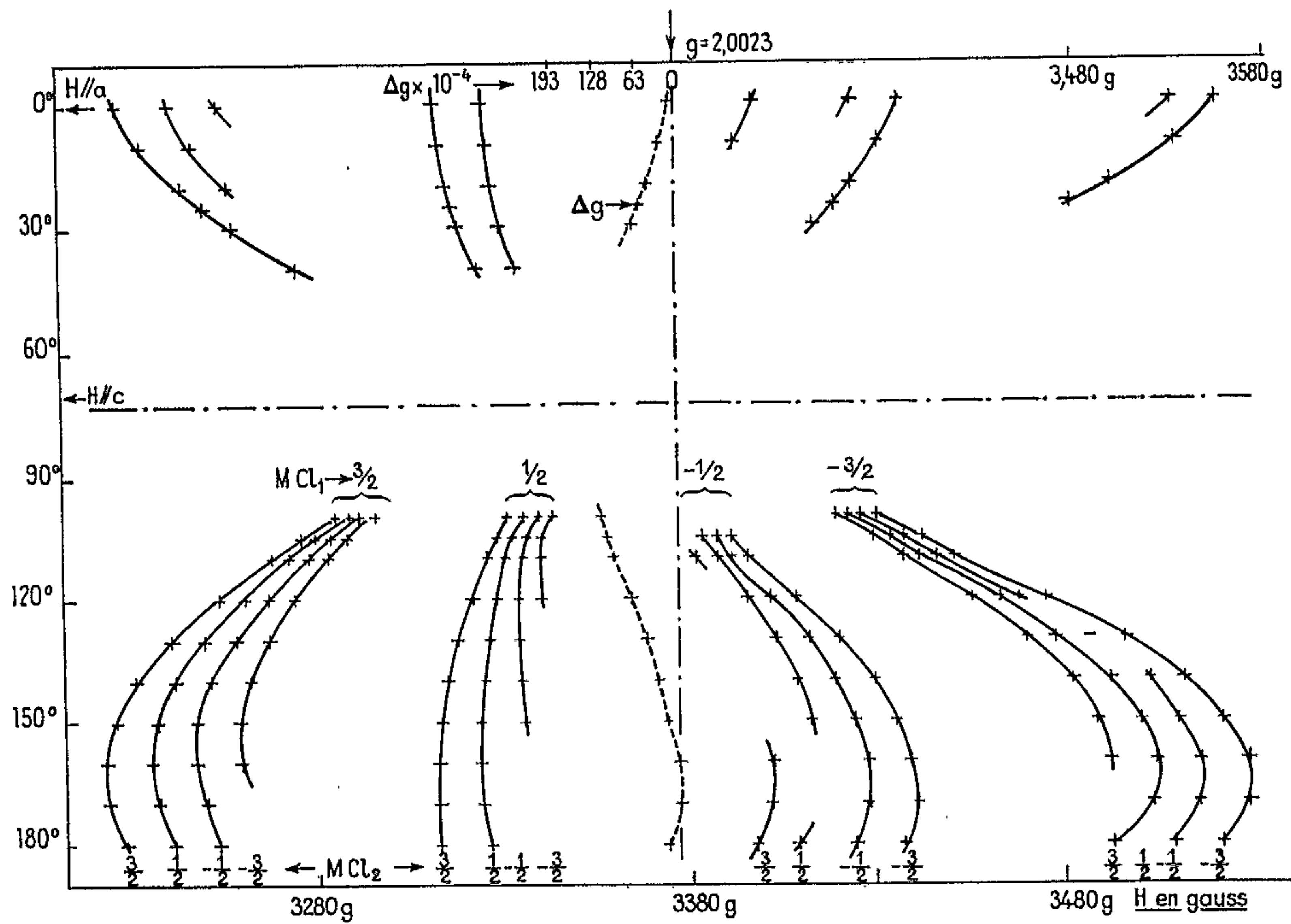


Fig. 2. — Position des raies hyperfines de B en fonction de l'angle $(\widehat{a, H})$ dans le plan [010].

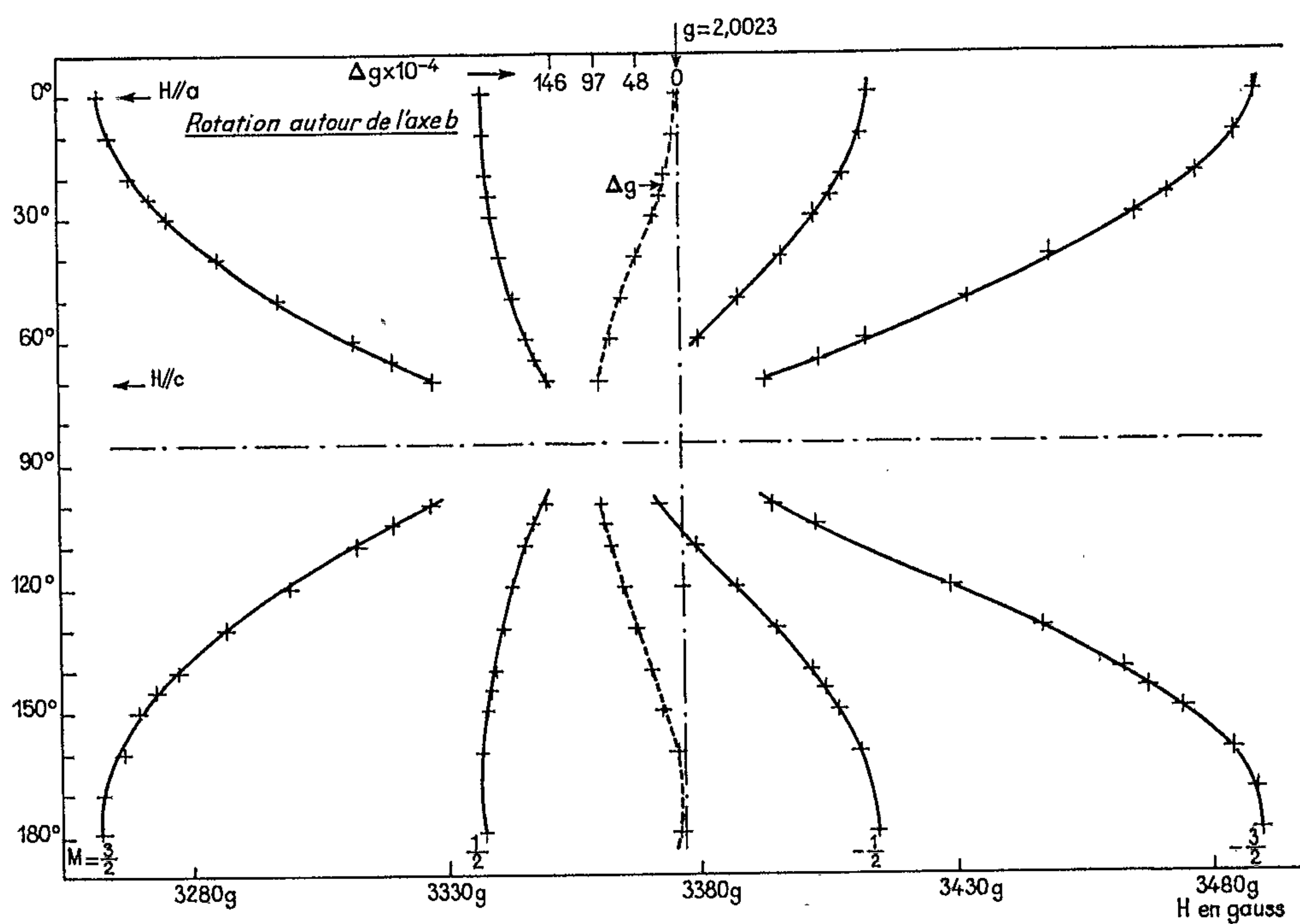


Fig. 3. — Position des raies hyperfines de A en fonction de l'angle $(\widehat{a, H})$ dans le plan [010].

Cet atome $Cl^{\cdot}_{(1)}$ pourrait migrer et se fixer au voisinage d'un noyau de chlore $Cl_{(2)}$ pour constituer le centre qui donne naissance au spectre B.

3° Un groupe de raies A constitué par deux quadruplets hyperfins correspondant aux isotopes Cl_{35} et Cl_{37}.

La figure 3 représente la position des raies A relatives à l'isotope ^{35}Cl et la variation du facteur *g* lorsque H tourne de 180° autour de l'axe binaire du cristal.

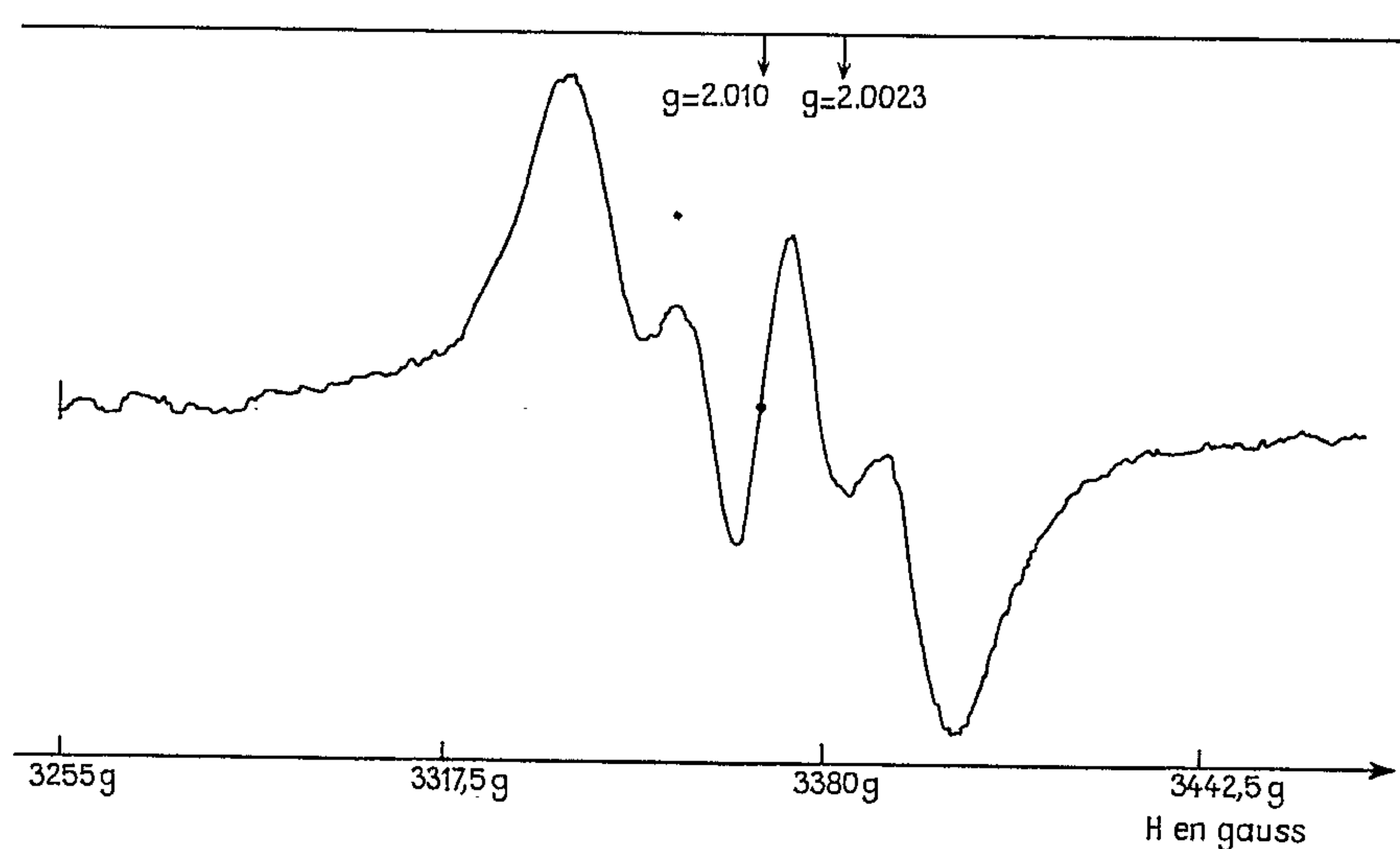


Fig. 4. — Spectre de résonance de ClO_2 en solution aqueuse.

Les caractéristiques hyperfines et les valeurs de *g* sont très analogues à celles que Cole (3) a attribuées à ClO_2 qui apparaît dans le perchlorate de potassium irradié.

D'autre part, par dissolution dans l'eau du chlorate de potassium fortement irradié, on obtient (*fig.* 4) le spectre de résonance caractéristique de ClO_2 en solution aqueuse (4).

Il résulte des courbes indiquées sur la figure 3 que l'axe binaire du radical ClO_2 se trouve dans le plan [010] et fait avec l'axe *a* un angle de l'ordre de 4°.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Hasty, Ard et Moulton, *Phys. Rev.*, 116, n° 6, 1959, p. 12.

(2) Atkins, Brivati, Kern, Symans et Trevalion, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4785.

(3) T. Cole, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 506.

(4) Bennett, Ingram et Schondland, *Proc. Phys. Soc.*, 69 A, 1956, p. 556.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Création par déformation plastique de centres* N_2 *anisotropes dans* LiF *coloré.* Note (*) de MM. **Bernard Schaeffer, Claude H. S. Dupuy** et **Henri Saucier**, présentée par M. Jean Wyart.

La déformation plastique de cristaux de LiF irradiés aux rayons γ fait apparaître, pour $\lambda = 545$ mμ, une bande d'absorption fortement anisotrope. Elle disparaît par chauffage à 150° et peut être due à des centres N_2 ou I.

L'action des dislocations sur les centres colorés a déjà été signalée par quelques auteurs qui ont observé dans les halogénures alcalins le blanchîment des centres colorés au cours de la déformation plastique ([1]); Metz et autres ([2]) ont étudié l'émission de lumière qui se produit alors.

Dans LiF coloré nous avons observé ([3]) que cette luminescence était localisée le long des plans de glissement. Après la déformation, ceux-ci

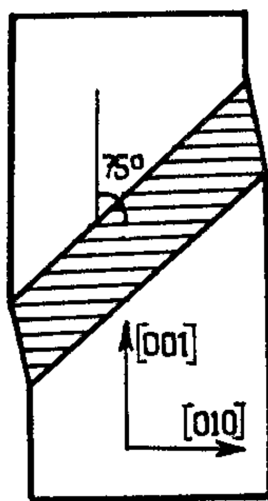


Fig. 1. — Échantillon de LiF déformé par compression verticale, après avoir été coloré aux rayons γ. Zone hachurée : bande de déformation. L'orientation des hachures est celle des centres N_2, soit à 75° de l'axe de compression.

apparaissent colorés en brun; lorsque de nombreux plans de glissement sont rassemblés dans une bande de déformation on y observe une fluorescence rouge sous l'action de la lumière verte de longueur d'onde $\lambda = 545$ mμ, correspondant à la bande d'absorption N_2 signalée dans LiF par Kubo à 540 mμ ([5]).

Observations au microscope polarisant. — Elles ont été effectuées sur un cristal de LiF dont la limite élastique initiale était de 1 kg/mm^2. Après irradiation aux rayons γ (10^7 rad), celle-ci était portée à 9 kg/mm^2, avec des coefficients d'absorption dans les bandes F et M respectivement de 290 et 100 cm^{-1}. La bande N_2 est très faiblement marquée, son intensité peut être augmentée sous l'action de la lumière. La déformation plastique a été localisée dans la partie centrale de l'éprouvette au moyen de deux entailles; après une compression suffisante il se forme une *bande de déformation* ([4]) d'environ $5 \times 1 \times 1{,}5$ mm^3 où le cisaillement atteint une valeur

de 2 à 3 %. Observée entre polariseurs croisés, cette bande se révèle biréfringente par suite des contraintes résiduelles. On y observe d'autre part une coloration verte qui présente le maximum de netteté lorsque l'un des polariseurs a une orientation voisine de celle du glissement. Par une rotation d'environ 10° de l'analyseur dans le sens convenable, on fait virer la teinte verte au rouge. Ce phénomène provient du dichroïsme apparu dans la zone déformée. On peut en donner une interprétation semblable à celle adoptée par S. Nikitine pour le photodichroïsme de NaCl coloré ([6]). L'absorption lumineuse, différente pour deux directions de vibration perpendiculaires, provoque une rotation δ de la vibration transmise. Cette rotation dépend des coefficients d'absorption, donc de la longueur d'onde, par la relation $\delta = (K_1 - K_2)(e/4)$ où K_1 et K_2 sont les coefficients d'absorption dans ces deux directions, e étant l'épaisseur traversée par la lumière ([7]). En enlevant l'analyseur, la bande de déformation apparaît

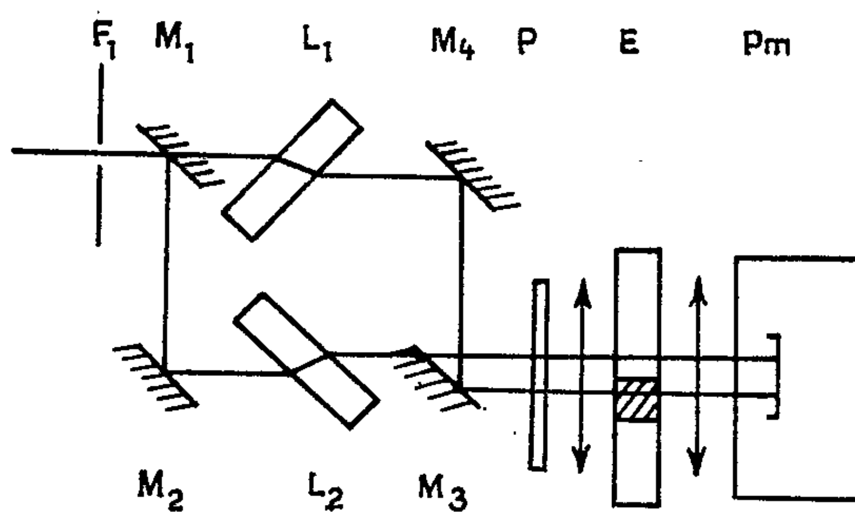


Fig. 2. — Montage microspectrophotométrique. Le faisceau lumineux passe alternativement à travers les lames à faces parallèles identiques L_1 et L_2 grâce aux miroirs tournants M_1 et M_3. On obtient ainsi alternativement l'image de la fente F dans la bande de déformation (hachurée) et dans une partie non déformée de l'éprouvette E, servant de référence.

plus colorée que le cristal non déformé lorsque le polariseur est orienté perpendiculairement à l'axe de compression (*fig.* 1). Une rotation de 90° fait pratiquement disparaître le contraste. L'absorption est donc en première approximation maximale pour les vibrations lumineuses parallèles à [010]. Ceci est confirmé si, au lieu d'observer suivant [100], nous observons suivant [010] ou [001].

Étude au spectrophotomètre. — En vue d'obtenir des résultats plus précis, ces observations ont été complétées par des mesures spectrophotométriques. La zone déformée étant de faible étendue, le spectrophotomètre Beckman que nous utilisons a dû être modifié pour en faire un microspectrophotomètre (*fig.* 2). Le faisceau lumineux traverse un polaroïde orientable et une lentille qui donne une image de la fente de sortie du monochromateur sur la zone déformée du cristal. La lumière est alors reprise par un objectif

de microscope et envoyée dans un photomultiplicateur; le courant débité est transmis à l'organe de mesure du spectrophotomètre. Une lame à faces parallèles inclinée est placée sur le trajet de chacun des deux faisceaux dans le compartiment à échantillons de façon à obtenir une image de la fente alternativement dans les zones déformée et non déformée de l'éprouvette. En faisant varier l'orientation du polaroïde, on obtient les courbes représentées sur la figure 3 donnant la variation de la transmission en fonction de l'angle α que fait la direction de la vibration lumineuse avec l'axe de compression, soit [001] (*fig.* 1). En faisant varier la longueur d'onde et l'orientation du polaroïde, on constate que l'absorption est la plus grande pour $\lambda = 545$ mμ et $\alpha = 75^o$. Cette direction est voisine de [041] qui fait un angle de 74°,5 avec la direction de l'effort [001]. Pour cette direction $K_1 = 6{,}7$ cm^{-1}, K_2 est voisin de zéro et $e = 1{,}5$ mm.

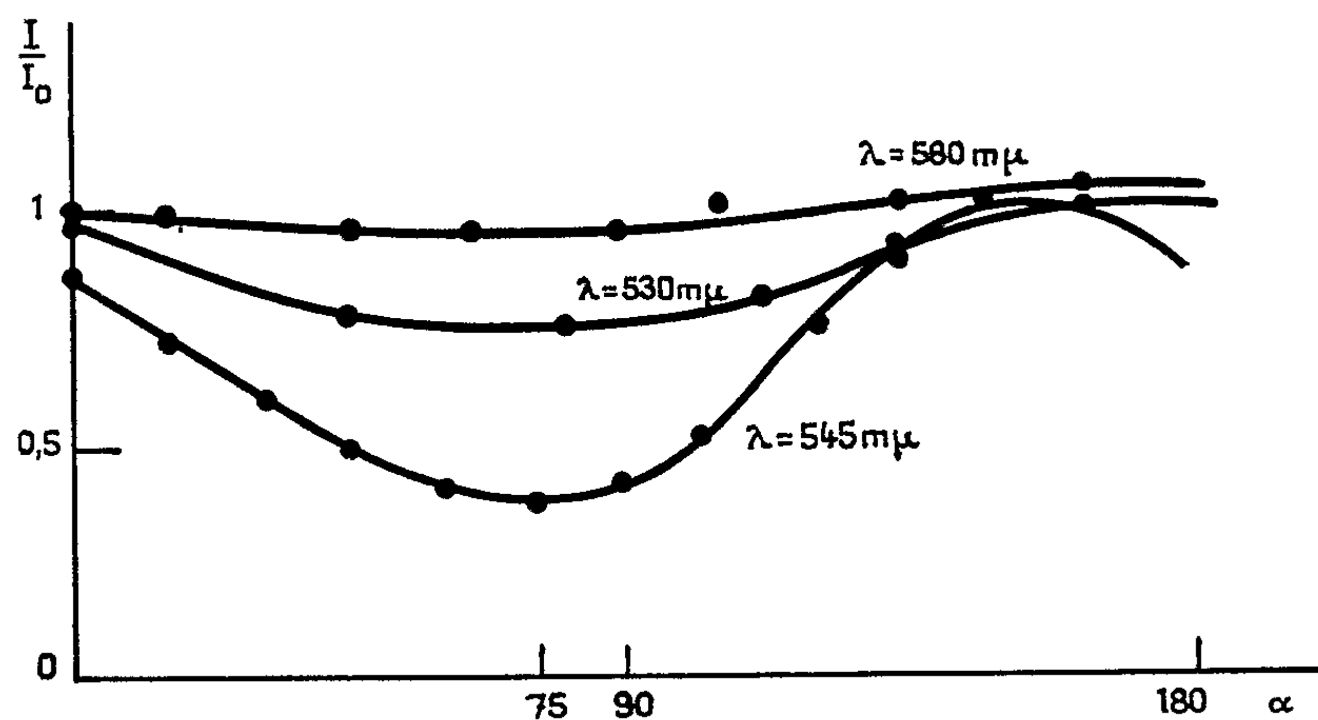


Fig. 3. — Variation de la transmission dans la bande de déformation en fonction de l'angle α entre l'axe de compression et la direction de vibration de la lumière polarisée, pour les trois longueurs d'onde : 530, 545 et 580 mμ. Pour $\alpha = 45^o$ la vibration est parallèle au glissement.

Ceci permet de calculer la rotation δ correspondante, soit pour l'échantillon étudié 14°, valeur un peu différente des 10° trouvés en tournant l'analyseur.

Quelle est l'origine de cette bande ? Il est difficile d'admettre qu'elle soit due à l'agrégation de centres F suivant le schéma proposé par Pick ([8]) qui expliquerait mal l'existence d'une absorption maximale suivant [041]. On pourrait être tenté d'identifier cette bande avec celle trouvée à 550 mμ par Guinier et coll. ([9]), désignée par la lettre I et attribuée par eux à des interstitiels lithium. Mais les interstitiels lithium ne présentent pas par eux-mêmes d'anisotropie à la différence des centres que nous avons observés. Ceux-ci pourraient par contre provenir d'interstitiels se groupant pour donner des défauts complexes allongés suivant [041], direction voisine de [010]. On notera que la bande étudiée disparaît par recuit au-dessus

de 150°C, ce qui est à rapprocher des observations de Farge et Lambert [10]; ceux-ci constatent que les interstitiels lithium s'associent en plaquettes parallèles à { 100 } à une température comprise entre 100 et 150°C, ce qui expliquerait la disparition de la bande d'absorption qui leur correspond.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) F. Seitz, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 239.
(2) F. I. Metz, R. N. Schweiger, H. R. Leider et L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 86.
(3) C. Dupuy et B. Schaeffer, *Proc. British Ceramic Soc.* (à paraître).
(4) A. S. Argon et E. Orowan, *Phil. Mag.*, 9, 1964, p. 1003.
(5) K. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 2294.
(6) S. Nikitine, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 32; 216, 1943, p. 730 et 758.
(7) A. Cotton et H. Mouton, *Ann. Phys. Chim.*, 11, 1907, p. 145.
(8) H. Pick, *Z. Phys.*, 159, 1960, p. 69.
(9) Y. Farge, M. Lambert, B. Letellier et A. Guinier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 485.
(10) Y. Farge et M. Lambert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5199.

(Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie, Faculté des Sciences, 1, rue Blessig, Strasbourg, Bas-Rhin.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effet laser dans le sulfure de cadmium par bombardement électronique.* Note (*) de MM. **Claude Benoit a la Guillaume** et **Jean-Marie Debever**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'effet laser a été obtenu à 4 et 20°K sur des cristaux de sulfure de cadmium pur bombardé par un faisceau d'électrons de 20 kV. On a observé la directivité de l'émission laser et les modes axiaux successifs de la cavité. L'émission se situe au voisinage de 4 910 Å (soit 2,525 eV).

L'utilisation d'un faisceau d'électrons de quelques dizaines de kilovolts comme source d'excitation a permis d'obtenir l'effet laser sur de nombreux semi-conducteurs (1).

En particulier, le groupe de N. G. Basov a annoncé en 1964 la réalisation de l'effet laser sur le sulfure de cadmium en utilisant des électrons de 200 kV (2), puis de 50 kV (3). L'émission se situait vers 4 960 Å

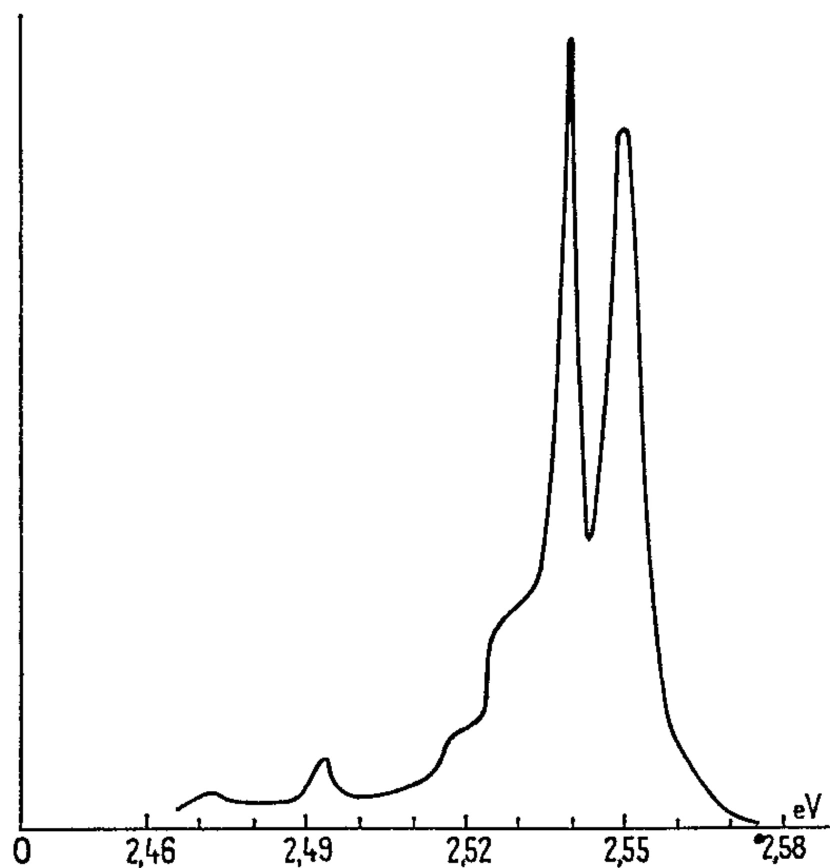


Fig. 1. — Émission spontanée du sulfure de cadmium, refroidi à 4°K, à excitation inférieure au seuil laser, résolution 3 000.

à 80°K, mais les modes de la cavité n'avaient pu être mis en évidence; une directivité de l'émission avait été observée (3) (angle d'émission d'environ 10 × 15°).

Nos expériences ont été faites sur des échantillons de sulfure de cadmium très pur obtenus par croissance en phase vapeur. L'appareillage et la géométrie des échantillons utilisés ont été décrits précédemment (4).

La figure 1 donne le spectre de la lumière émise vers 4°K à un niveau d'excitation inférieur au seuil pour l'effet laser. Le spectre obtenu est très comparable à ceux obtenus par J. J. Hopfield et D. G. Thomas (5).

L'émission est polarisée dans la direction E ⊥ C. Le spectre comprend deux raies principales appelées I_1 et I_2 en suivant la dénomination de la référence ([5]). D'après ([5]), I_1 et I_2 correspondent à l'annihilation par une transition sans phonon d'un exciton (relatif à la bande de valence A) piégé, l'un sur un accepteur neutre, l'autre sur un donneur neutre. On observe de plus une aile sur le flanc basse énergie de la raie I_1. Cette aile, qui s'étend jusque vers 2,515 eV est attribuée, d'après ([5]) à une réplique de I_1 avec contribution d'un phonon acoustique de vecteur d'onde variable. Les raies de plus basse énergie (2,495 et 2,473 eV) sont des répliques de I_1 avec émission d'un ou deux phonons optiques.

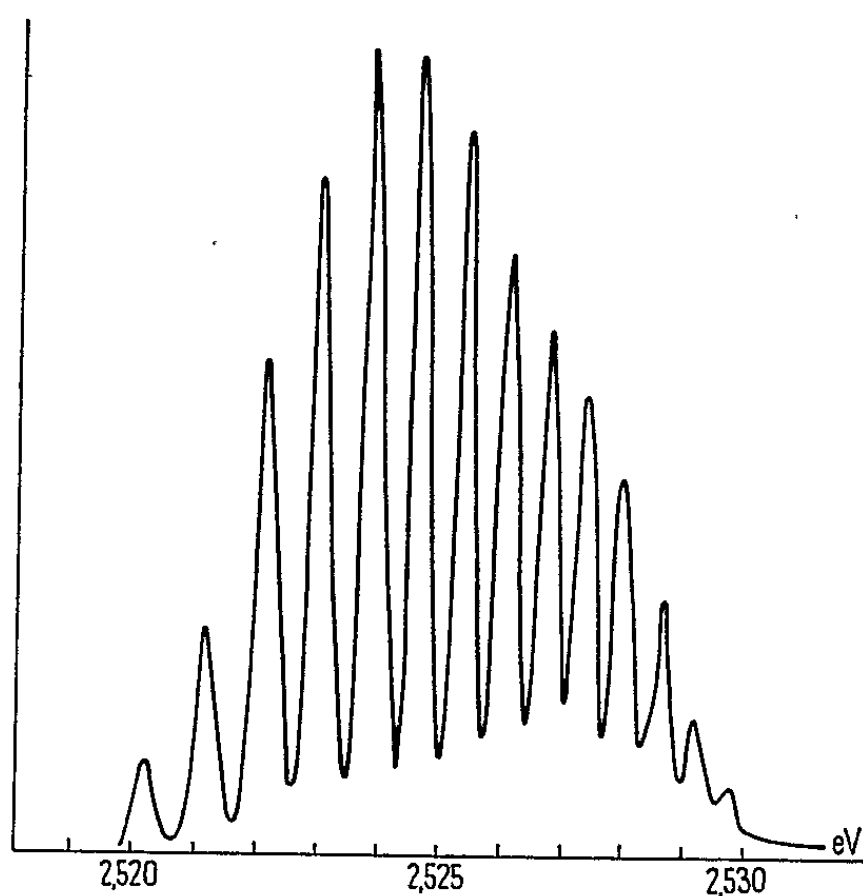


Fig. 2. — CdS-4°K, émission laser, résolution 10 000.

Pour une densité de courant électronique d'environ 5 A/cm², avec une tension accélératrice de 20 kV, on observe une forte croissance de l'intensité émise sur la raie I_1, et surtout dans le région voisine de 2,525 eV. La figure 2 donne le spectre émis dès que le seuil d'oscillation est dépassé. On observe nettement les modes axiaux successifs de la cavité Fabry-Perot. En même temps, on observe une très nette directivité de l'émission (*fig.* 3), environ 10°.

L'écartement entre modes conduit à une valeur de la quantité $n^* = [n_0 - \lambda\,(dn/d\lambda)]$ voisine de 18 vers 2,525 eV, alors que n_0 est voisin de 2,5. De plus, n^* varie rapidement avec la position des modes. Ceci est dû au fait que nous opérons à une énergie légèrement inférieure à celle de l'exciton A (2,554 eV) qui se manifeste par une transition très forte, à laquelle est associée une rapide variation d'indice, comme le montre les courbes de réflectivité ([6]). Il en résulte que n^* est environ 10 fois plus grand que n, et que les modes de la cavité sont resserrés.

En ce qui concerne la nature de la transition mise en jeu pour l'effet laser, on peut proposer l'interprétation suivante : on a d'abord constaté qu'une augmentation de l'excitation favorise la raie I_1 par rapport à I_2; ce comportement est explicable, mais nécessite une étude détaillée de la cinétique. L'effet laser se produit dans une zone d'énergie qui correspond

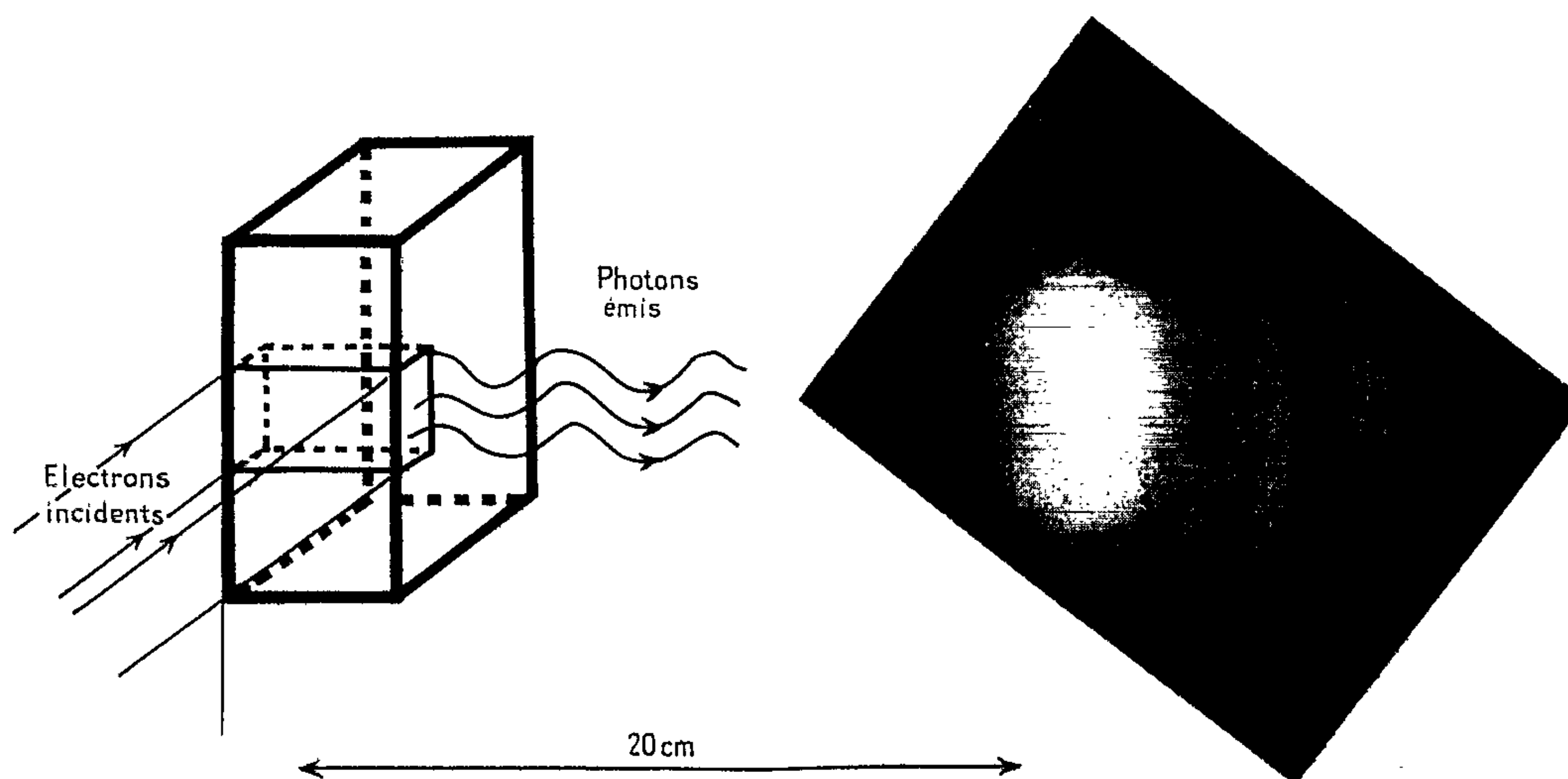


Fig. 3. — Distribution spatiale du rayonnement laser. Le cliché est pris perpendiculairement à la direction du faisceau émis, sans optique intermédiaire, à une distance de 20 cm. La plaque de rapidité 200 A. S. A. a reçu 300 impulsions de 0,2 μs.

à la réplique de la raie I_1 avec émission d'un phonon acoustique. La transition donnant lieu à l'effet laser serait donc une transition indirecte [8]. On peut écarter un effet d'échauffement qui provoquerait un déplacement de la raie I_1, d'une part en raison de la faible longueur des impulsions utilisées (0,2 μs), d'autre part parce qu'il est possible de voir que la raie I_2 ne s'est pas déplacée lorsque le seuil laser est atteint.

M. Y. Petroff nous a donné les échantillons de sulfure de cadmium.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) C. Benoit a la Guillaume et J. M. Debever, *Solid State Comm.*, 2, 1964, p. 145; *Symposium on Radiative Recombination*, Paris, 1964, p. 255; *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2200; C. E. Hurwitz et R. J. Keyes, *Appl. Phys. Let.*, 5, 1964, p. 139; D. A. Cusano, *Solid State Comm.*, 3, 1964, p. 353.

(2) N. G. Basov, O. V. Bogdankevich et A. G. Devyatkov, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, 47, 1964, p. 1588 et *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 20, 1965, p. 1067.

(3) N. G. Basov, Conférence de San Juan, Porto-Rico, juin 1965.

(4) C. Benoit a la Guillaume et J. M. Debever, Conférence de San Juan, Porto-Rico, juin 1965.

(5) D. G. Thomas et J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, 128, n° 5, décembre 1962.

(6) D. Dutton, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 785.

(7) P. Aigrain, *Conférence internationale des semi-conducteurs*, Bruxelles, 1958.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

SUPRACONDUCTIBILITÉ. — *La supraconductibilité d'une phase métastable du gallium.* Note (*) de MM. **Louis Bosio**, **André Defrain**, **John Keyston** et **Jean-Claude Vallier**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons démontré qu'une phase métastable du gallium est un supraconducteur de première espèce; sa température de transition est de 6,0 ± 0,1°K, son champ critique est au zéro absolu de 560 ± 5 Oe.

Le gallium-α (Ga-I), forme stable à la pression atmosphérique, fond à 29,78°C; mais on sait [(1), (2)] que le liquide peut cristalliser en deux formes solides, Ga-β (Ga-II) et Ga-γ (Ga-III), métastables à la pression atmosphérique, et dont les points de fusion sont respectivement — 16,3 et — 35,6°C. Si la masse liquide est émulsionnée en fines gouttelettes de diamètre inférieur à 500 μm, la phase β, peut être refroidie jusqu'aux très basses températures sans que la transformation Ga-β — Ga-α se produise. Par contre on n'a jamais réussi à conserver la phase γ à une température inférieure à 70°K (3), si bien que, si du gallium en phase métastable montre une transition supraconductrice comme l'a suggéré L. Weil, il est probable qu'il s'agisse du Ga-β.

Lors de la détermination de quelques propriétés physiques des phases solides métastables du gallium (4) on a signalé (3) l'avantage que présente l'étude d'une gouttelette isolée sur l'étude d'une population comportant plusieurs milliers de gouttelettes : la cristallisation fortuite d'une seule gouttelette en la forme Ga-α provoque très fréquemment la transformation en phase α de la plupart des gouttelettes voisines. Cependant lors des mesures d'aimantation que nous avons faites sur une masse de 2 g de gallium émulsionné, nous avons constaté qu'environ 0,1 % des gouttelettes étaient supraconductrices à 4,2°K, c'est-à-dire à une température supérieure à la température de transition du Ga-α (1,082°K [(7), (8)]).

Les mesures d'aimantation faites par la méthode classique d'extraction (5) ont permis le tracé des courbes d'aimantation que nous représentons sur la figure 1. On reconnaît la forme habituelle de la courbe d'aimantation d'un supraconducteur de première espèce. La valeur du coefficient de champ démagnétisant qu'on peut calculer à partir de ces courbes, $n = 0{,}31$, est compatible avec la forme sensiblement sphérique des gouttelettes. L'aimantation en champ décroissant (non représentée sur la figure 1) est généralement inférieure à l'aimantation en champ croissant, mais de 2 à 3 % seulement, ce qui témoigne un comportement magnétique assez réversible. Nous attribuons la prolongation presque horizontale des courbes d'aimantation à la présence de gouttelettes de la même phase métastable dont le diamètre est très faible devant la

profondeur de pénétration plutôt qu'à la présence d'une petite quantité d'une deuxième phase métastable. On détermine ainsi le champ critique H_c comme étant l'intersection de la partie linéaire descendante d'une courbe d'aimantation avec la partie linéaire horizontale correspondante. Nos résultats sont portés dans le tableau suivant :

T (°K)..........	4,20	3,72	3,13	2,87	1,22
H_c (Oe).........	284	346	408	475	534

Aux erreurs d'expérience près, on constate sur la figure 2 que $H_c(T)$ varie linéairement en fonction de T^2. Compte tenu des erreurs qui peuvent

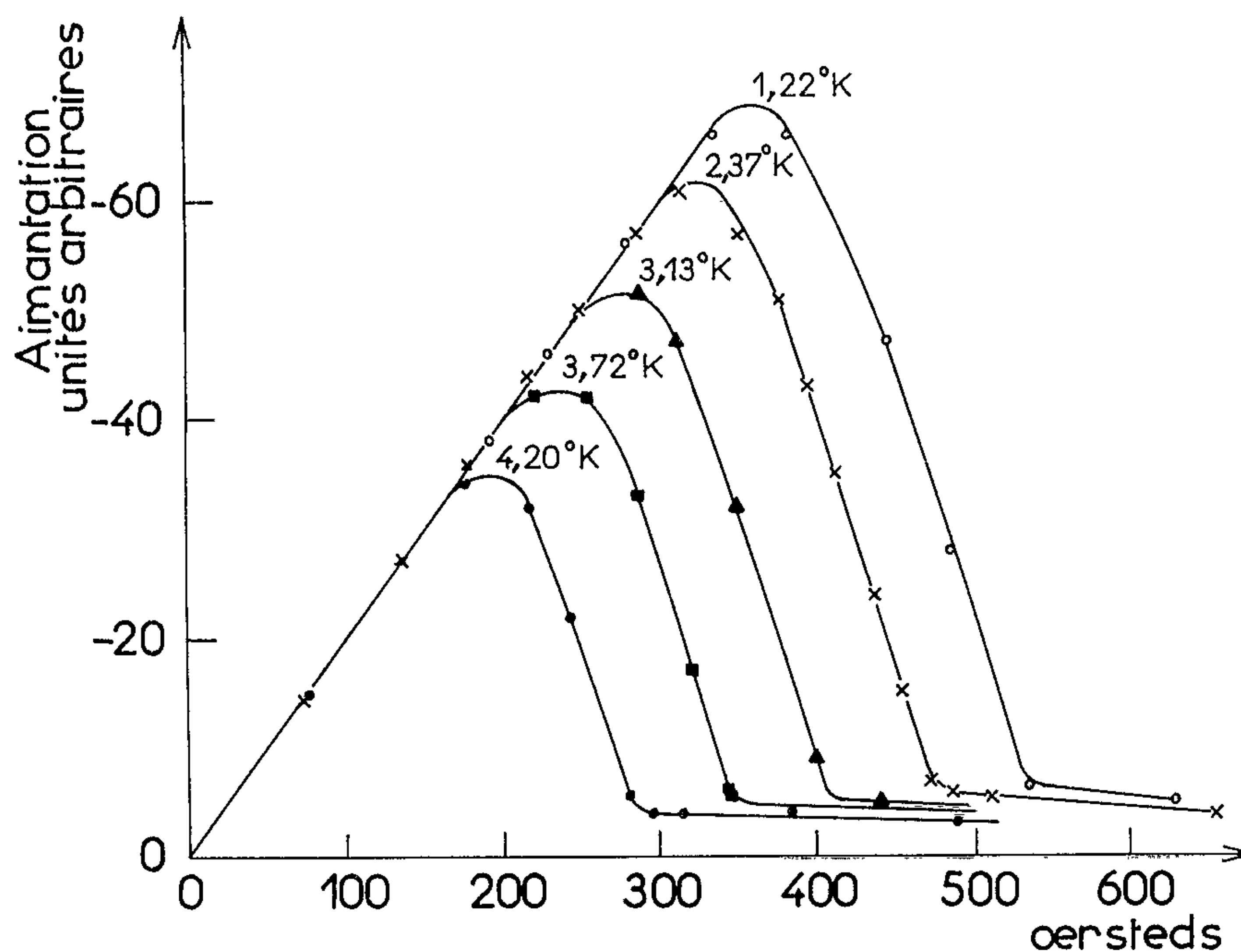


Fig. 1.

s'introduire dans une extrapolation linéaire de $H_c(T)$ en fonction de T^2 ([6]), on obtient

$$T_c = 6,0 \pm 0,1 \text{°K} \quad \text{et} \quad H_c(0) = 560 \pm 5 \text{ Oe}.$$

Ces paramètres sont très différents de ceux du Ga-α ([7]) :

$$T_c = 1,082 \text{°K} \quad \text{et} \quad H_c(0) = 59,2 \text{ Oe}.$$

Nos résultats permettent d'estimer le coefficient de chaleur spécifique électronique par unité de volume, γ/V, pour la phase métastable étudiée; on peut écrire, soit

a. la relation thermodynamique ([8]) :

$$\frac{\gamma}{V} = -\frac{1}{4\pi} \lim_{T\to 0}\left(H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2}\right)$$

qui est exacte mais qui exige des mesures très précises de H_c aux très basses températures ([6]); aussi ne peut-on donner qu'une valeur approchée de $\gamma/V = 1400 \pm 70$ erg.cm^{-3}.deg^{-2}; soit :

b. la relation empirique ([10]) entre la quantité $H_c(0)/(\gamma/V)\,T_c^2$ et le rapport $T_c/\theta_D(0)$, dans lequel $\theta_D(0)$ est la température de Debye à 0°K. Pour l'ensemble des métaux supraconducteurs déjà étudiés cette loi empirique est vérifiée avec une précision de 2 % environ. En supposant que la température de Debye de la phase métastable étudiée ne diffère pas trop de celle du Ga-α (320°K [([7]), ([8])]), cette méthode conduit

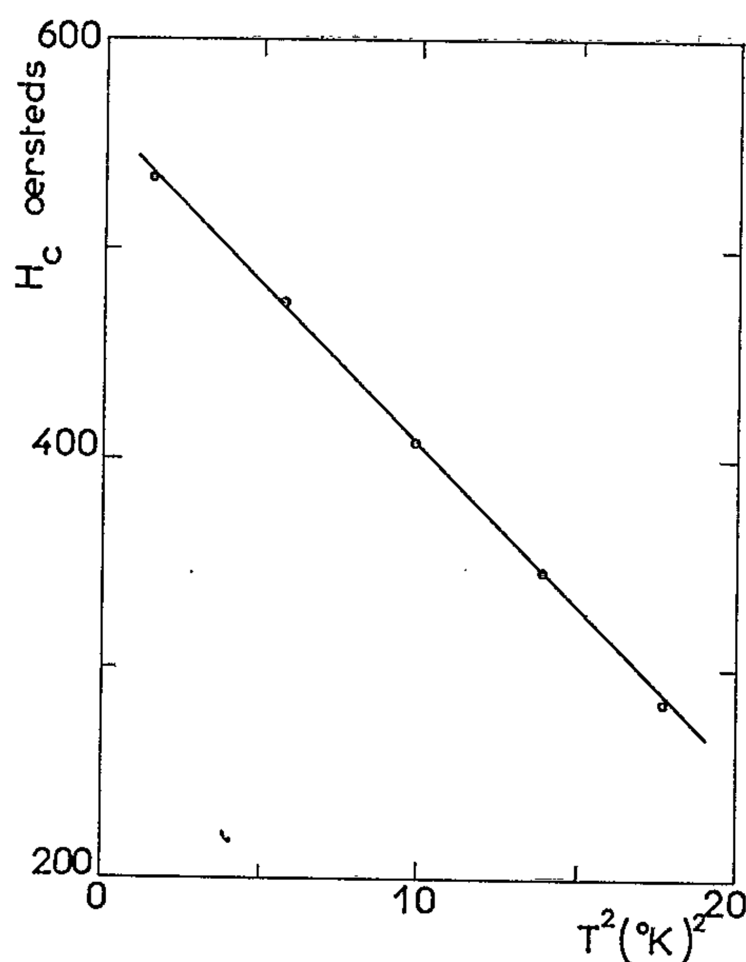


Fig. 2.

à $\gamma/V = 1430 \pm 30$ erg.cm^{-3}.deg^{-2}. L'accord entre ces deux estimations est donc satisfaisant. Notons que cette valeur de γ/V est nettement plus élevée que celle du Ga-α [512 erg.cm^{-3}.deg^{-2} ([10])].

La valeur que nous avons trouvée pour la température critique T peut être comparée avec les observations de Buckel et Hilsch ([11]) et de Buckel et Gey ([12]). Les premiers ont trouvé une modification cristalline du gallium (obtenue par évaporation sur une surface refroidie à 4°K et recuit complémentaire vers 60°K) dont la température critique est 6,3°K. Puis, par application de pressions supérieures à 35 kbar, Buckel et Gey ont obtenu une nouvelle phase du gallium dont la température de transition pour une pression nulle est de $7,5 \pm 0,1$°K. On sait que l'écrouissage influe sur la température de transition du gallium ([13]) et d'autres supraconducteurs. Il est donc possible que les trois valeurs de T_c mesurées : 6,0°K (ce travail), 6,3°K ([11]) et 7,5°K ([12]) correspondent à du Ga-β; néanmoins, pour le mercure, par exemple, la différence de température critique entre

les deux phases est faible [Hg-α = 4,153°K et Hg-β = 3,949° ([14])]. On ne pourra donc conclure à l'identité des différentes formes de gallium qu'en se livrant à des expériences complémentaires.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) A. Defrain, *Thèse d'État*, Éd. *Métaux*, nos 417 à 419, 1960.
([2]) L. Bosio, A. Defrain et I. Épelboin, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 878.
([3]) L. Bosio, *Thèse d'État*, Éd. *Métaux*, 1965.
([4]) Mesures effectuées au Laboratoire de M. Epelboin.
([5]) D. Shoenberg, *Phys. Soc. Camb. Conference Report*, 2, 1947, p. 85.
([6]) D. Finnemore et D. E. Mapother, *Phys. Rev.*, 140, 1965, p. A 507.
([7]) N. E. Phillips, *Phys. Rev.*, 134, 1964, p. A 385.
([8]) G. Seidel et P. H. Keesom, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1083.
([9]) E. A. Lynton, *La Supraconductivité*, Dunod, Paris, 1964, p. 19.
([10]) G. Bon Mardion, B. B. Goodman et A. A. Lacaze, *J. Phys. Chem. Sol.*, 26, 1965, p. 1143.
([11]) W. Buckel et R. Hilsch, *Z. Phys.*, 138, 1954, p. 109.
([12]) W. Buckel et W. Gey, *Z. Phys.*, 176, 1963, p. 336.
([13]) W. Buckel, R. Hilsch et G. von Minnigerode, *Act. Phys. Hung.*, 8, 1957, p. 5.
([14]) J. E. Schirber et C. A. Swenson, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1115.

(*Laboratoire de Physique des liquides et d'Électrochimie,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,*
et *Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,*
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la participation d'un mécanisme excitonique à la formation de l'image latente dans une émulsion ionographique.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Lory**, présentée par M. Francis Perrin.

La valeur de la probabilité de création d'un exciton par une particule chargée dans une émulsion ionographique oblige à prendre en considération la perte d'énergie de la particule due à la formation d'excitons. L'étude de l'interaction des excitons avec les phonons et les imperfections du cristal conduit à un mécanisme de transport d'énergie à travers ce cristal par formations et décompositions d'excitons.

1. Quand une particule chargée perd de l'énergie dans un cristal de bromure d'argent d'une émulsion ionographique, le phénomène d'absorption d'énergie et de transport de cette énergie à travers ce cristal est mal connu. Gurney et Mott [1] et Mitchell [2], qui sont les auteurs des deux principales théories sur la formation de l'image latente, supposent que l'énergie incidente sert uniquement à la décomposition des ions Br^- en électrons et trous positifs. En ce qui concerne le transport d'énergie à travers le cristal, Gurney et Mott font l'hypothèse d'une diffusion séparée des trous positifs et des électrons de conductibilité dans le volume du cristal, les premiers se dirigeant vers le surface et les seconds vers les centres de sensibilité. Mitchell reproche à ce processus de négliger la possibilité d'une recombinaison électron-trou positif et propose un mécanisme selon lequel les trous positifs sont fixés immédiatement après leur formation à des pièges profonds et irréversibles. Or les expériences récentes de Malinowski et Süptitz [3] ont montré que la mobilité des trous positifs dans le bromure d'argent est assez importante ($1\ cm^2/V.s$) et celles de Malinowski et Platikanowa [4] que la durée de vie de ces trous positifs est de l'ordre de 10^{-4} s, certains trous positifs étant encore libres après 10^{-2} s.

Nous avons reconsidéré le problème de l'absorption et du transfert d'énergie dans un cristal de bromure d'argent en étudiant la possibilité d'un mécanisme excitonique.

2. Pour calculer la probabilité de création d'un exciton par une particule chargée dans une émulsion ionographique, nous avons utilisé la méthode de Trlifaj [5] qui traite l'interaction coulombienne de la particule avec les électrons du cristal comme une perturbation du système particule+cristal. Il obtient pour la probabilité par seconde de formation d'un exciton d'énergie E_χ créé par une particule de masse M, de charge Ze et de quantité de mouvement $\hbar K$ dans un cristal contenant n_0 ions/cm³ une expression de la forme

$$W = \frac{32\,\pi^2 M Z^2 e^2 n_0 \mu^2}{\hbar^3 K} \operatorname{Log} \frac{2\hbar K^2}{M(E_\chi - E_0)},$$

où E_0 est l'énergie de l'électron dans son état de base et μ le moment dipolaire correspondant aux types de symétrie du système cubique à faces centrées.

Dans le cas d'un proton incident et en rapportant la probabilité à un parcours de 1 μ dans l'émulsion nous avons obtenu les résultats suivants que nous avons comparés aux pertes totales d'énergie déterminées expérimentalement par Barkas [9] :

E.	E_{exc}.	E_{tot}.	$\frac{E_{exc}}{E_{tot}}$.
1000 eV	$2.2.10^6$ eV/μ	-	
1 MeV	3 000 »	5.10^4 eV/μ	6 %
100 »	40 »	1845 »	2.17 %

où E est l'énergie de la particule incidente, E_{ex} la perte d'énergie par excitation que nous avons calculée, E_{tot} la perte d'énergie totale déterminée par Barkas. L'examen de ces résultats montre que pour des protons incidents d'énergie assez grande, la perte d'énergie par excitation est faible devant la perte d'énergie totale mais pour des protons de faible énergie elle devient importante et non négligeable.

3. De toutes manières la formation de l'image dans le cristal de bromure d'argent nécessite un transfert d'énergie faisant intervenir un électron et un trou positif. Nous nous sommes préoccupée d'étudier de quelle manière peut se produire ce transfert. Nous avons donc été amenée à étudier l'interaction d'une paire électron-trou, soit sous forme de deux particules soit sous forme d'un exciton, avec les défauts cristallins. Nous avons examiné successivement l'interaction avec les phonons [méthode de Lipnik [10]], avec les lacunes d'ions Ag^+ [méthode de Trlifaj [11]], avec les dislocations [méthode de Ruvinskii [12]] et avec les défauts de surface [Deigen et Glinchuk [13]] et nous sommes arrivée à la conclusion qu'à la température ordinaire les effets dominants sont l'interaction avec les phonons à l'intérieur du cristal et la décomposition des excitons sur les défauts du cristal situés près de la surface. En effet la probabilité moyenne par seconde de décomposition d'un exciton dans le champ des phonons est, calculée par la méthode de Lipnik, de $2,25.10^{11}$ soit une durée de vie des excitons de 4.10^{-12} s et la probabilité moyenne de formation d'un exciton sous l'action des phonons à partir d'une paire électron-trou positif libres est de $2,16.10^8$ par seconde. Ces valeurs très fortes des probabilités nous ont conduite à envisager un mécanisme de transport d'énergie mettant en jeu la décomposition et la formation des excitons à travers le cristal sous l'influence des phonons.

4. Nous avons donc été amenée à proposer le mécanisme suivant pour le premier stade de la formation de l'image latente :

1° la particule chargée incidente interagissant avec le cristal de bromure d'argent perd de l'énergie qui est absorbée par ce cristal soit avec libération de paires électron-trou positif, soit avec formation d'excitons;

2° dans le cas de la formation de paires électron-trou, les électrons de conductibilité vont se déplacer dans le cristal. S'ils sont émis avec une grande énergie, ils peuvent sortir du cristal sous forme de rayons δ.

Ils jouent alors le rôle de particule incidente pour le cristal voisin et l'on est ramené alors au problème initial. S'ils sont émis avec une faible énergie, ils vont tendre à se fixer sur les centres de sensibilité selon le principe de Mitchell, participant à la formation de l'image latente; mais le cristal de bromure d'argent dans lequel se déplacent les électrons contient une certaine densité de trous positifs libres; si l'électron rencontre un de ces trous positifs, nos calculs montrent que la probabilité d'une recombinaison sous forme d'exciton est importante. Les électrons ainsi liés aux trous positifs sous forme d'excitons restent disponibles pour la formation de l'image latente.

3. Les excitons se déplacent dans le cristal, se décomposant sous l'action des phonons et pouvant se recombiner jusqu'à ce qu'ils arrivent à proximité de la « couche morte » de Deigen et Clinchuk où ils se décomposent sur les centres de sensibilité. L'électron est alors fixé sur le centre de sensibilité tandis que le trou positif gagne la surface.

Nous avons été amenée à faire l'hypothèse d'un tel processus à cause des valeurs très grandes que nous avons trouvées pour les probabilités de formation et de décomposition d'excitons sous l'action des phonons.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) R. W. GURNEY et N. F. MOTT, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 164, 1938, p. 151.
(2) J. M. HEDGES et J. W. MITCHELL, *Phil. Mag.*, (7), 44, 1953, p. 357.
(3) MALINOWSKI et SUPTITZ, *Z. Wiss. Photogr.*, 57, nos 1-4, 1963, p. 4-13.
(4) MALINOWSKI et PLATIKANOWA, *Phys. Status Solidi*, 6, no 3, 1964, p. 885.
(5) M. TRLIFAJ, *Czechosl. J. Phys.*, 7, 1957, p. 667.
(6) W. R. HELLER et A. MARCUS, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 809.
(7) D. L. DEXTER, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 707.
(8) VON HIPPEL, *Z. Phys.*, 101, 1936, p. 680.
(9) W. H. BARKAS, *Nuclear Research Emulsions*, 1, New York Academic Press, 1963, p. 362.
(10) A. A. LIPNIK, *Soviet Physics-Solid State*, 1, 1959, p. 661; 2, 1960, p. 1835; 3, 1962, p. 1683.
(11) M. TRLIFAJ, *Czechosl. J. Phys.*, 9, 1959, p. 446.
(12) M. A. RUVINSKII, *Soviet Physics-Solid State*, 5, no 6, 1963, p. 1240.
(13) CLINCHUK et DEIGEN, *Soviet Physics-Solid State*, 5, no 2, 1963, p. 295.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Contribution à l'étude du cobalt* 57. Note (*) de MM. **Gérard Moreau** et **Georges Ambrosino**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude des raies de conversion interne des deux rayonnements γ de 122 et 136 keV qui suivent la désintégration par capture électronique du cobalt 57; détermination des coefficients de conversion interne α_K et α du rayonnement γ de 14 keV.

La figure 1 montre le schéma de désintégration du cobalt 57. Si la plupart des publications concernant ce radioélément sont en accord sur la structure de ce schéma, il n'en est pas de même quant à ses paramètres fondamentaux et tout particulièrement quant aux coefficients de conversion interne du γ de 14 keV.

Il a paru utile de mesurer ces dernières constantes afin, d'une part, de permettre la détermination précise de l'activité des sources de cobalt 57

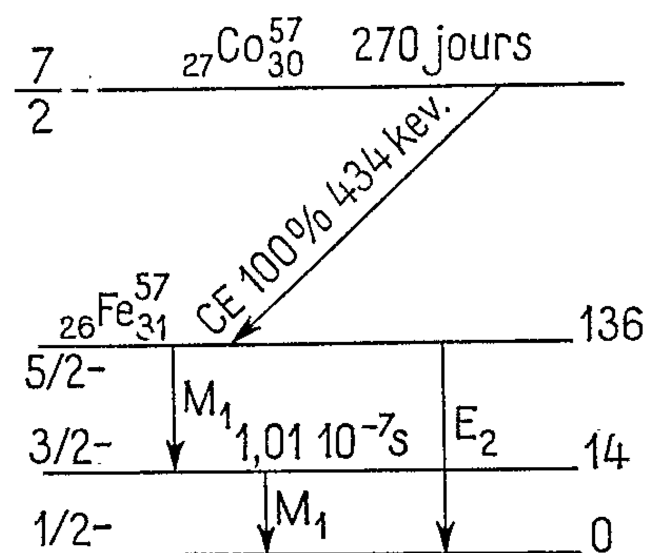


Fig. 1.

et, d'autre part, de compléter nos connaissances sur la conversion interne dans les transitions de faible énergie.

La méthode employée fait largement appel aux coïncidences. La source de cobalt 57 émet les rayons X du fer par différentes voies : capture électronique K, conversion dans la couche K des transitions électromagnétiques de 137, 122 et 14 keV. Les coïncidences entre les rayons $X_{(K)}$ et les rayons γ de 14 keV distinguent parmi les X émis tous ceux qui ne proviennent pas des transitions de 14 et 136 keV. Les coïncidences entre rayons $X_{(K)}$ isolent principalement les rayons $X_{(K)}$ issus de la capture électronique qui sont suivis de la conversion interne sur la couche K du γ de 14 keV.

Le calcul détaillé (¹) montre qu'il est possible d'extraire de ces deux mesures en coïncidence les coefficients de conversion α_K et α relatifs à la transition de 14 keV si l'on connait l'ordre de grandeur du rapport de branchement des deux transitions de 122 et 136 keV ainsi que l'ordre

de grandeur de leurs coefficients de conversion et si l'on a mesuré l'efficacité du détecteur aux rayons γ de 14 keV ([1]).

1. *Étude des raies de conversion des γ de* 122 *et* 136 keV. — Cette étude a un double but : elle permet principalement de déterminer le rapport de branchement, grâce à la mesure du pourcentage relatif β des électrons

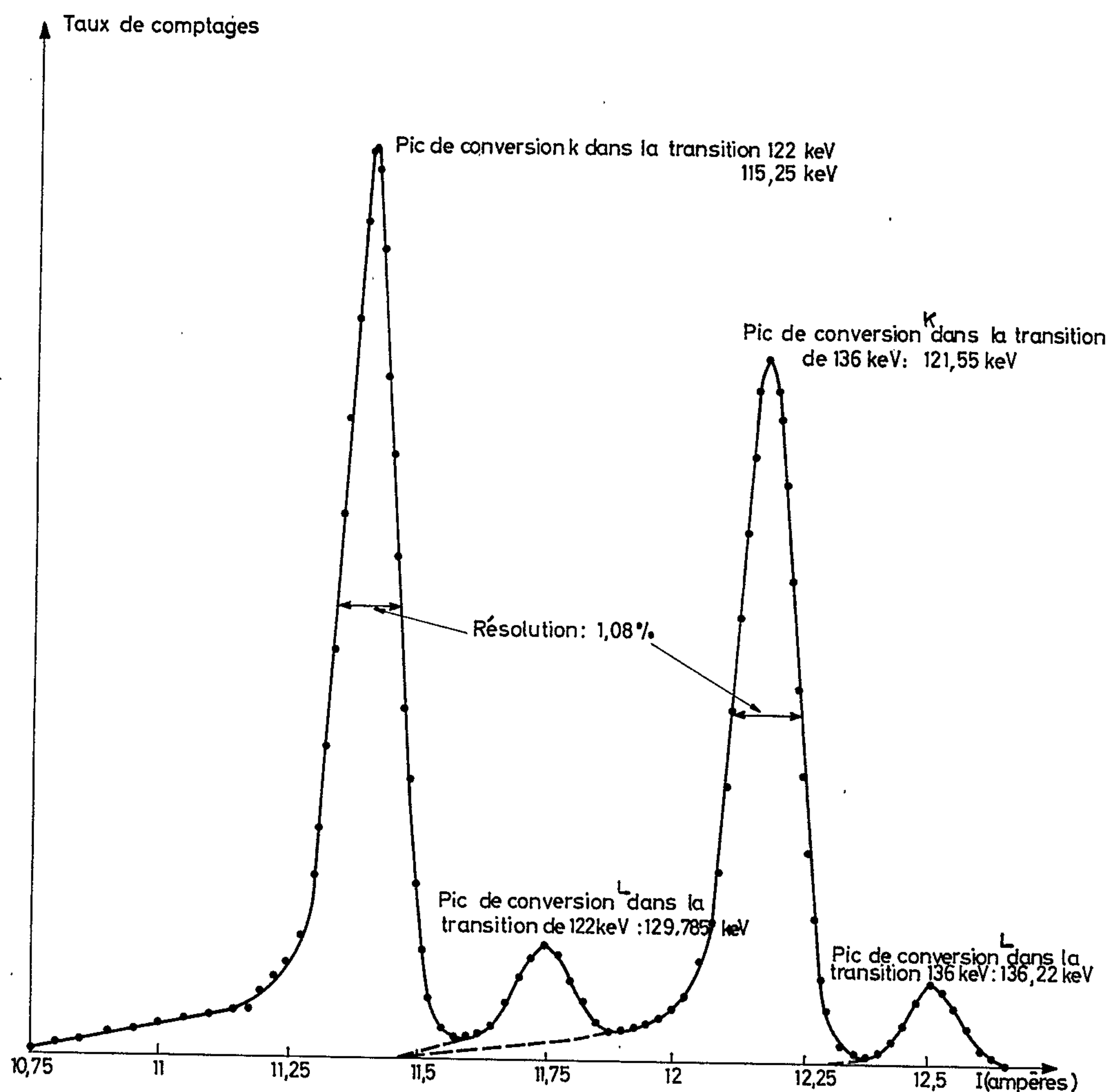


Fig. 2. — Spectre des raies de conversion des deux rayonnements γ de 122 et 136 keV du ^{57}Fe.

émis dans les deux transitions et aux valeurs théoriques des coefficients de conversion interne donnés par Rose pour une transition M_1 de 122 keV et une transition E_2 de 136 keV; elle permet également de compléter cette étude du cobalt 57 par la détermination du rapport des électrons de conversion K et L de chacune des deux transitions.

Nous avons utilisé un spectromètre à champ magnétique axial uniforme construit et mis au point à l'Institut National des Sciences et Techniques nucléaires par M. Parsignault ([3]).

La figure 2 montre le spectre obtenu, toutes corrections effectuées. Le tableau permet de comparer nos résultats à ceux obtenus antérieu-

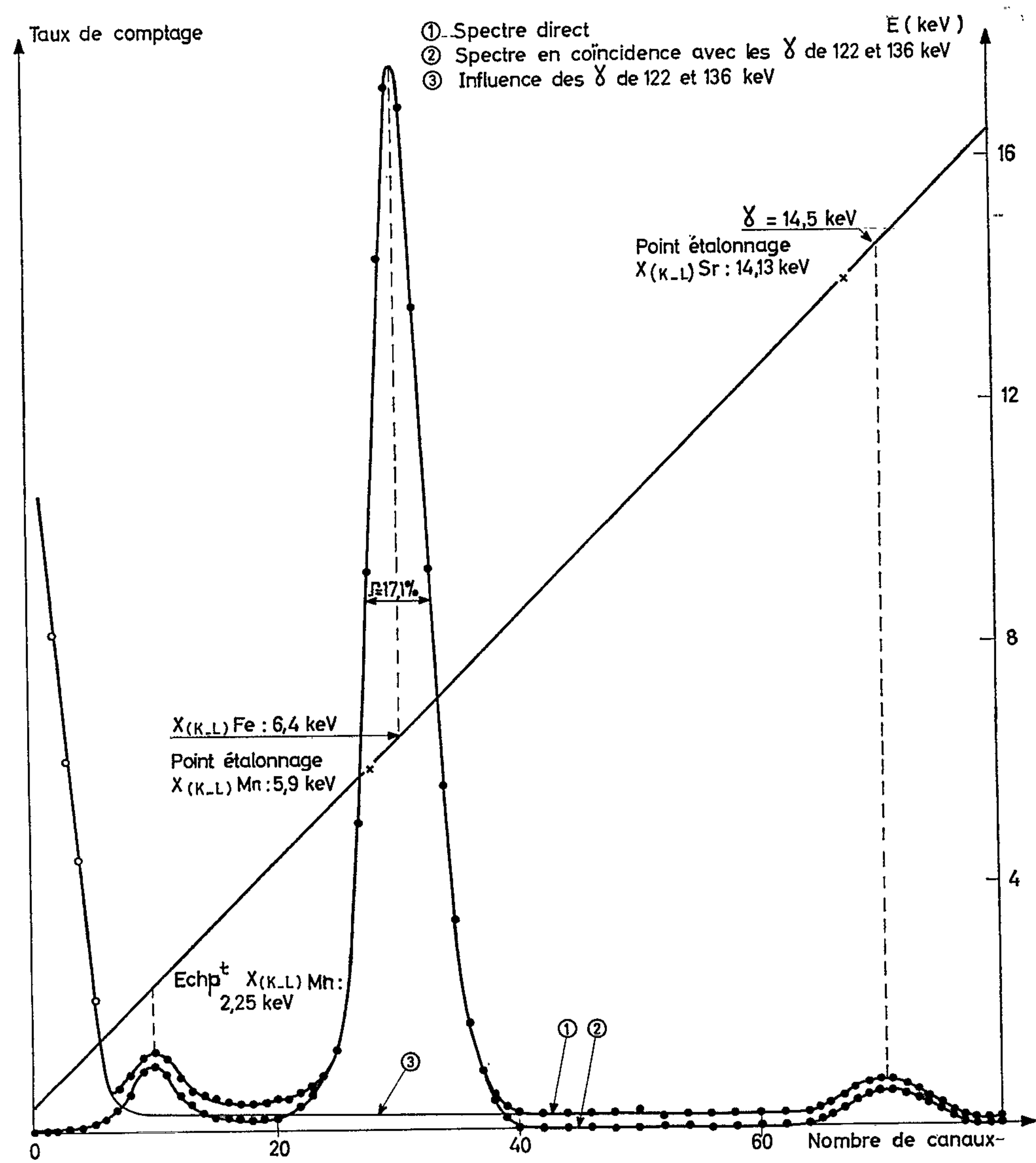


Fig. 3. — Spectre des rayons X émis par le cobalt 57.

rement; la dernière colonne donne la valeur du rapport d'émission β des électrons de conversion des deux transitions.

Références.	E_1 (keV).	$\left(\frac{e_K}{e_{L+M+\ldots}}\right)_1$.	E_2 (keV).	$\left(\frac{e_K}{e_{L+M+\ldots}}\right)_2$.	β.
(4)	123	8	138	8	–
(5)	122,8	9,5	137,4	10	0,8
(6)	123	–	137	–	1
Ce travail......	122,4±0,4	9,5±0,3	136,9±0,4	10±0,3	0,815±0,005

En utilisant la valeur de β obtenue et les valeurs des coefficients de conversion interne donnés par Rose [2]

$$\alpha_{K_{122}} = 1,5 10^{-1}; \qquad \alpha_{K_{136}} = 1,2 10^{-2},$$

on obtient le rapport de branchement des transitions de 122 et 136 keV, soit 11,5.

2. *Détermination des coefficients de conversion interne* α_K *et* α *du rayonnement* γ *de* 14 keV. — Pour effectuer les coïncidences γ_{14}, $X_{(K)}$ et $X_{(K)}$, $X_{(K)}$, nous avons utilisé deux compteurs proportionnels identiques associés à deux sélecteurs d'amplitude, ce qui permet de passer d'une expérience à l'autre en ne modifiant que la position de la bande d'un sélecteur.

La figure 3 montre le spectre délivré par l'un des deux compteurs.

Le tableau suivant donne les valeurs de α_K et α obtenues et permet de les comparer à d'autres déterminations antérieures.

Référence.	α_K.	α.
(7)	–	15 ± 1
(8)	–	9,94 ± 0,6
Ce travail	6 ± 0,6	8,5 ± 1

On ne peut comparer les résultats à leurs valeurs théoriques car il n'existe pas de calcul suffisamment précis relatif à la conversion d'une transition électromagnétique d'énergie aussi petite. On remarquera que la méthode employée mesure le coefficient α_K en présence du cortège électronique laissé par les transitions précédentes. Cependant, une lacune sur la couche K étant comblée en un temps qui est certainement très négligeable devant la durée de vie du niveau excité de 14 keV, la conversion interne du γ de 14 keV s'effectue donc en présence d'une couche K complète.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

(1) MOREAU, Mémoire Conservatoire National des Arts et Métiers, non publié.
(2) ROSE, GOERTZEL, SPINRAD, HARR et STRONG, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 79.
(3) PARSIGNAULT, *Thèse Doctorat*, non publiée.
(4) ALBUGER et GRACE, *Proc. Phys. Soc.*, 67 A, 1954, p. 280.
(5) CORK, BRICE et SCHMID, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 703.
(6) GRASEMANN et MANLEY, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 66.
(7) LEMMER, SEGAERT et GRACE, *Proc. Phys. Soc.*, 68 A, 1955, p. 701.
(8) THOMAS, GRIFFIN, PHILLIPS et DAVIS, *Nucl. Phys.*, 44, n° 2, juin 1963.

(*C. E. N., Saclay, Service de Documentation*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Application de l'effet Overhauser et du découplage de spin à quelques études sur le* ^{13}C. Note (*) de M. **Jean-Pierre Imbaud**, transmise par M. Louis Néel.

Un appareillage à effet Overhauser pour l'étude du ^{13}C a été réalisé. Des résultats relatifs à différents liquides organiques, avec découplage de spin par radiofréquence, sont rapportés et analysés.

Les signaux de résonance nucléaire du ^{13}C, bien que décelables dans des conditions expérimentales convenables [(1) à (8)] sont suffisamment faibles pour qu'un effet Overhauser sur ces noyaux améliore notablement les conditions d'observations [(9), (10)]. Les résultats rapportés ici concernent des alcools ainsi que des molécules aromatiques et fluorées.

1. Conditions expérimentales. — Le champ radiofréquence d'observation du signal R. M. N. de ^{13}C est celui d'une bobine plate, allongée de surtension 30 environ, entourant un échantillon de volume 100 mm^3. La fréquence moyenne utilisée est 3 617 600 Hz; la détection du signal met en œuvre un système à bobine unique par pont, suivi d'un amplificateur à très faible bruit. La détection, à haut niveau, est suivie d'un filtre à constante de temps réglable.

Le champ de saturation de la R. P. E. est celui d'une cavité cylindrique TE_{011}, alimentée par un klystron de puissance 0,6 W. La fréquence utilisée est voisine de 9 480,5 MHz, stable à 10^{-7} près.

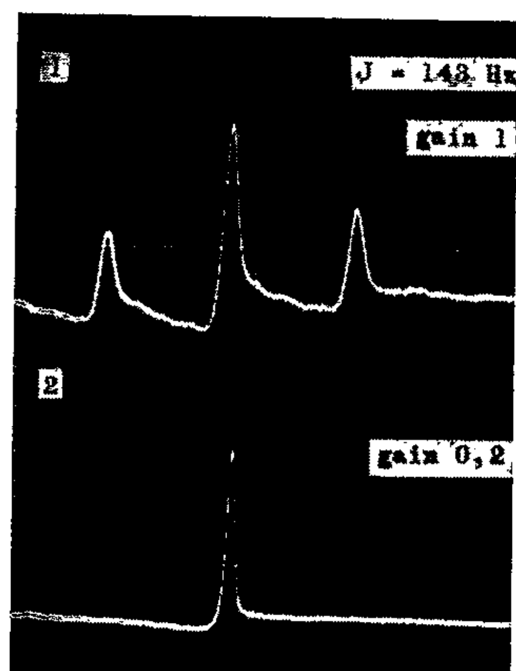
Le champ continu à 3 400 Gs est régulé par un stabilisateur de flux et homogénéisé par bobines de correction.

2. Alcools dopés au radical di-tert-butyl-2.5 semiquinone. — *a. Éthanol enrichi à* 50 % *de* ^{13}C-1. — Le signal R. M. N. est un triplet, de séparation 143 Hz, soit 133 mGs (*fig.* 1). On note qu'en l'absence de polarisation dynamique, le signal est inférieur au bruit de fond, alors qu'une estimation de son ordre de grandeur — à partir du signal de l'hydrogène du même échantillon à même fréquence — le prévoyait supérieur au bruit par un facteur 5 environ. De ce fait, nous n'avons pas noté le signe de l'accroissement.

L'application d'un champ radiofréquence intense, à la fréquence de résonance de l'hydrogène, découple l'interaction spin-spin entre noyaux ^{1}H et noyaux ^{13}C [(10), (11), (12)], en sorte qu'il subsiste une raie unique (*fig.* 1).

Cette réduction à une raie simple s'accompagne d'une augmentation d'amplitude atteignant la valeur 9 dans certaines expériences. Cet accroissement, plus important que le facteur 2 prévisible en première approxi-

mation est dû à un effet Overhauser entre les deux types de noyaux. Aux fortes concentrations en radical, il se superpose à cet effet un rétrécissement observé de la raie découplée (la figure 1 correspond à ce cas). Nous attribuons ce rétrécissement à une modification du mécanisme de relaxation du ^{13}C par le découplage radiofréquence. On peut penser, en effet, que deux



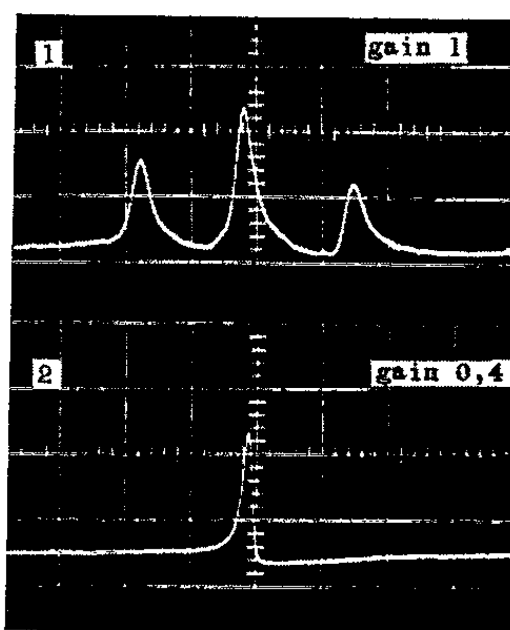


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Éthanol enrichi à 51 % de ^{13}C-1 sans (1) et avec (2) découplage des protons.
Concentration > 1 % en radical libre.
Concentration > 5 % en radical libre.

Fig. 2. — Méthanol naturel *en bas*, sans découplage, gain 1, *en haut*, avec découplage, gain 0,2.

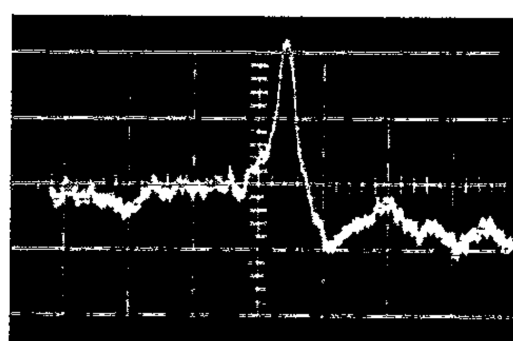


Fig. 3.

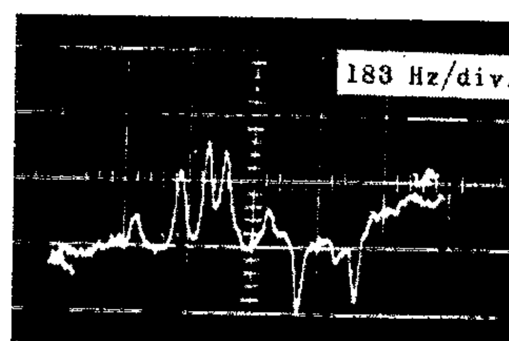


Fig. 4.

Fig. 3. — Éthanol naturel avec découplage.

Fig. 4. — Tri-tert-butyl-phénol et benzène.

types de termes contribuent à la relaxation : l'un dipolaire, entre les spins ^{13}C et les électrons libres, l'autre scalaire, entre les spins ^{13}C et les hydrogènes de l'éthanol, ces derniers bénéficiant eux-mêmes, d'une relaxation dipolaire forte par les électrons (présents dans le milieu en concentration importante : 0,5 à 5 % de centres radicaliques). La largeur de raie du ^{13}C serait alors principalement déterminée par le deuxième terme ; la suppression de l'interaction spin-spin par la radiofréquence s'accompagne d'une décroissance du terme scalaire, et la résonance se rétrécit.

Nous avons cherché à observer ce rétrécissement dans d'autres solvants, et les résultats ci-dessous se révèlent comparables.

b. Éthanol naturel. — Son signal n'étant pas observable, dans nos expériences, avec une polarisation dynamique simple, il n'a pas été possible de déterminer l'effet du découplage de spin sur la largeur de raie; la raie simple obtenue par découplage (*fig.* 3) est plus large que celle de l'éthanol enrichi; en fait, le spectre découplé reste vraisemblablement un doublet mal résolu, en raison de la différence de déplacement chimique entre le triplet de ^{13}C-1 et le quartet du ^{13}C-2.

c. Méthanol. — Le quartet, de séparation 144 Hz, est réduit à une raie fine par le découplage (*fig.* 2).

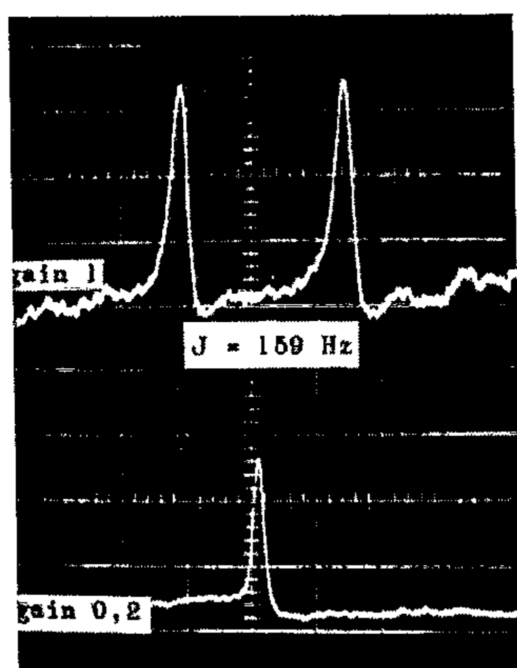


Fig. 5.

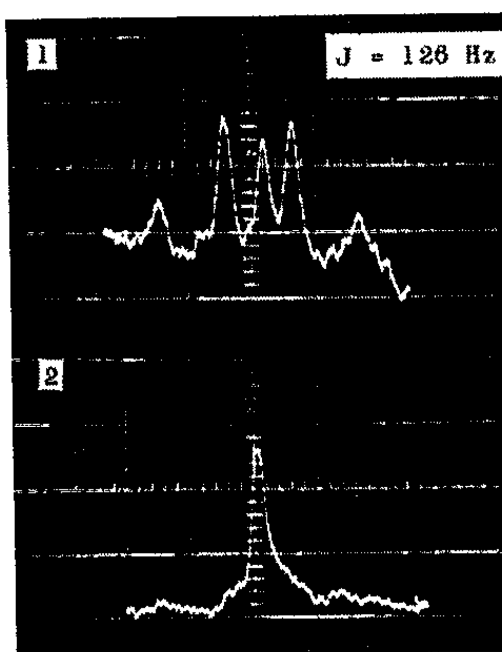


Fig. 6.

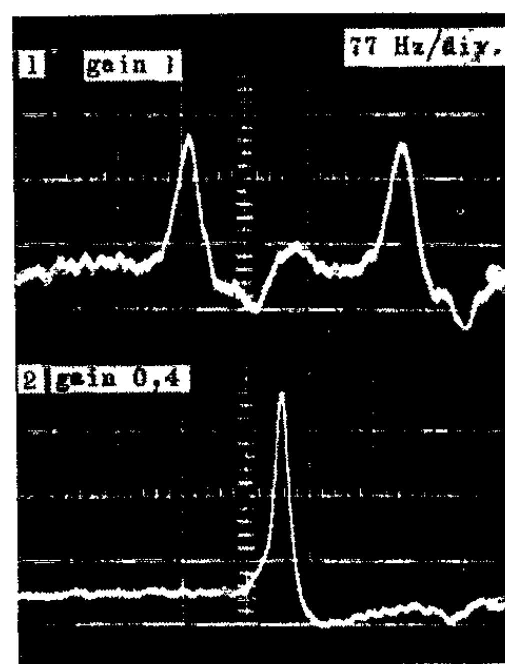


Fig. 7.

Fig. 5. — Benzène.
Fig. 6. — Groupement tert-butylique.
Fig. 7. — Hexafluorobenzène.
En bas, signal avec découplage.

3. Autres solvants. — Les solvants aromatiques (benzènes et fluorobenzènes) ont été dopés au radical tri-tert-butyl-2.4.6 phénoxyle, qui permet dans ces solvants une concentration élevée en radicaux libres.

a. Benzène. — Le spectre est un doublet, de séparation 159 Hz, réduit par découplage à une seule raie, avec effet Overhauser internucléaire (*fig.* 5); une diminution de la largeur de raie est aussi observée aux fortes concentrations en radical.

Lorsque le radical, en solution concentrée, s'est partiellement détruit, il apparaît sur les enregistrements (*fig.* 4) à côté du benzène, un spectre à cinq raies. Nous l'attribuons au carbone des groupements tert-butyliques des molécules vers lesquelles évolue le radical phénoxyle (en particulier tri-tert-butyl phénol et peroxyde de tri-tert-butyl phénoxyle). Les carbones des groupes CH_3 donnent en effet, un quartet de séparation mesurée 126 Hz,

le carbone tertiaire donnant un singlet, déplacé de quelques hertz par rapport au centre du quartet (*fig.* 6). On remarque d'ailleurs que les signes des raies du ^{13}C de cette molécule et du benzène sont opposés, ce qui montre que le couplage de ces carbones est d'un type différent du couplage responsable de l'effet Overhauser des molécules du solvant.

b. Hexafluorobenzène. — Le doublet, de séparation 260 Hz, présente une largeur de raie plus importante que celle du benzène; elle est notablement réduite par le découplage, avec augmentation d'amplitude par un facteur 4 environ (*fig.* 7).

c. Penta, tétra...-fluorobenzène. — Le signal est voisin de celui de l'hexafluorobenzène. Toutefois la largeur de raie est encore plus importante, en sorte que l'intensité de la résonance est faible.

En conclusion, l'effet Overhauser nous a permis, avec un appareillage simplifié, d'obtenir des spectres du ^{13}C avec une bonne résolution, et de préciser ainsi quelques phénomènes liés au découplage par radiofréquence et à la relaxation dans les systèmes à trois spins.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) P. C. Lauterbur, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 217.
(2) C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 207.
(3) P. C. Lauterbur, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 70, 1958, p. 841; *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1838.
(4) H. Spiesecke et W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 468.
(5) H. Spiesecke et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 722.
(6) Paul et Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1701.
(7) Paul et Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2977.
(8) Paul et Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2984.
(9) A. Abragam, A. Landesman et J. M. Winter, *Comptes rendus*, 247, 1959, p. 1849.
(10) K. H. Hausser et F. Reinbold, *Phys. Lett.*, 2, 1962, p. 53.
(11) Bloom et Shoolery, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1261.
(12) A. Abragam, *The principles of Nuclear Magnetism*, The Clarendon Press. Oxford, 1961.

(*Laboratoire d'Électronique et Résonance magnétique de la Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ERRATUMS.

—

Groupe 6.

(*Comptes rendus* du 23 août 1965.)

Note présentée le 9 août 1965, de MM. *Cornel Nistor*, *Mircea Andreescu* et *Mircea Rusu*, Sur la statistique des impulsions démultipliées :

Page 1840, dernière ligne, *au lieu de* Université de Bucarest, Bulgarie, *lire* Université de Bucarest, Roumanie.



CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet isotopique accompagnant l'absorption des vapeurs nitreuses par les solutions nitriques.* Note (*) de M. **Jean Mahenc**, présentée par M. Paul Pascal.

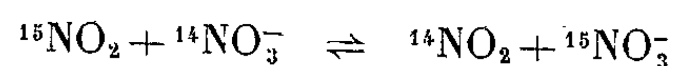
La séparation isotopique de l'azote 15 par échange entre solutions moyennement concentrées d'acide nitrique et d'oxyde azotique est favorisée par l'action chimique de l'oxyde azotique absorbé et réduisant l'acide nitrique.

L'obtention d'azote 15 par échange chimique entre solutions nitriques et vapeurs nitreuses s'effectue classiquement [1] à partir de solutions nitriques peu concentrées dont la composition ne dépasse guère 45 % pondéraux. Le calcul des coefficients de séparation isotopique montre en effet que le coefficient α_1, relatif à l'équilibre



$$^{15}NO + {}^{14}NO_3^- \rightleftharpoons {}^{14}NO + {}^{15}NO_3^-$$

a pour valeur 1,099 à 298,1°K, alors que le coefficient α_2, relatif à l'équilibre



$$^{15}NO_2 + {}^{14}NO_3^- \rightleftharpoons {}^{14}NO_2 + {}^{15}NO_3^-$$

est égal à 1,057 dans les mêmes conditions. C'est pour assurer un échange entre oxyde azotique NO et acide nitrique en solution qu'on utilise des solutions peu concentrées; dans ces conditions, l'acide nitrique est directement réduit par l'anhydride sulfureux en un mélange gazeux riche en oxyde azotique. On introduit ainsi dans la colonne d'échange un gaz proche de l'équilibre d'oxydoréduction, peu susceptible d'action chimique sur les solutions diluées d'acide nitrique en les réduisant en acide nitreux et peroxyde d'azote.

Nos essais sont conduits de manière toute différente. La composition pondérale de l'acide nitrique est comprise entre 35 et 55 %. La réduction de ces acides à la base de la colonne d'échange isotopique est encore assurée par l'anhydride sulfureux dont l'action directe sur les acides moyennement concentrés procure des mélanges gazeux de peroxyde d'azote et d'oxyde azotique. Ces mélanges gazeux, après avoir été absorbés à froid dans l'acide sulfurique provenant de l'oxydation de l'anhydride sulfureux par l'acide nitrique, sont entièrement réduits à l'état d'oxyde azotique par un complément d'anhydride sulfureux. C'est donc de l'oxyde azotique pur qui est envoyé au bas de la colonne de séparation pour y rencontrer l'acide nitrique moyennement concentré. A température ordinaire, cet oxyde azotique agit sur l'acide nitrique en formant des solutions d'acides nitreux et nitrique, alors que la phase gazeuse se charge en peroxyde d'azote.

Nous avons comparé, pour un acide nitrique à 45 %, le mode de fonctionnement à réduction totale en oxyde azotique et le mode de fonctionnement à réduction partielle en un mélange d'oxyde azotique et de peroxyde d'azote. Nous avons également comparé les enrichissements obtenus à partir d'acides de composition variant entre 35 et 55 % pour des débits similaires de gaz et de liquide circulant dans une même colonne (*cf.* tableau I).

TABLEAU I.

Acide nitrique d'alimentation (pourcentage pondéral).	Observations.	Enrichissement total en ^{15}NO.
35 %..........	La réduction d'un acide aussi peu concentré conduit à un gaz renfermant presque exclusivement NO à température ordinaire (²)	3,40
45 %..........	Réduction partielle, 58 % NO	7
	Réduction totale, 100 % NO	Supérieur à 11 (estimé à 12,5 par extrapolation)
55 %..........	Réduction totale, 100 % NO	19,5

Le double essai à 45 % montre que le fonctionnement à réduction totale entraîne une amélioration très importante de l'enrichissement global. Les essais à réduction totale pour 35, 45 et 55 % prouvent qu'il est préférable d'utiliser des acides plus concentrés que ceux classiquement utilisés jusqu'à ce jour.

Il semble donc que l'échange isotopique soit favorisé par l'action réductrice consécutive à l'absorption d'oxyde azotique par les solutions nitriques concentrées. Plus la concentration est élevée, plus le déséquilibre est grand entre phase aqueuse et phase gazeuse et plus l'enrichissement global est amélioré, du moins jusqu'à 55 %.

Cette hypothèse est renforcée par deux observations supplémentaires :

1° L'étude du profil des concentrations en ^{15}N le long de la colonne de séparation indique que c'est dans la zone où l'action de l'oxyde azotique sur les solutions nitriques est la plus marquée que l'enrichissement est le plus rapide.

2° L'augmentation de la température d'échange pour un titre donné des gaz d'entrée en oxyde azotique accroît le déséquilibre et entraîne conjointement un meilleur enrichissement global.

En résumé, l'échange isotopique d'azote 15 entre solutions nitriques concentrées et vapeurs nitreuses, indépendamment des conditions statiques gouvernant les équilibres isotopiques et fixées par l'estimation des coefficients d'échange, est cinétiquement lié aux compositions respectives des

phases en présence; la teneur en oxyde azotique des gaz entrant dans la colonne constitue un paramètre tout aussi important que la concentration de l'acide nitrique d'alimentation. Les essais qui ont entraîné cette observation ont porté sur des acides dont la concentration ne dépassait pas 55 % pondéraux. Il n'est pas impossible, pour des concentrations plus élevées, de voir s'atténuer cet effet favorable par suite de la modification même de la nature des échanges.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) W. Spindel et T. I. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 981; *International Symposium on Isotopes Separation*, Amsterdam, 1957.

(2) J. Mahenc, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Faculté des Sciences de Toulouse, juin 1958.

(*Institut du Génie chimique, chemin de la Loge, Empalot, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Électronégativité effective de l'arsenic et « état réel » des liaisons σ dans quelques molécules du type* As(XYZ). Note (*) de MM. **Jean-François Labarre** et **Marcel Durand**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons utilisé la méthode récemment proposée par l'un d'entre nous en collaboration avec Gallais et Voigt (1) pour l'étude de l'« état réel » (proportion de caractère ionique I) des liaisons σ d'une trentaine de molécules du type As(XYZ).

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude générale des composés M(XYZ) dans lesquels M est un élément du groupe VB. On trouvera dans une Note précédente (2) les résultats relatifs aux molécules du phosphore tricoordonné.

Nous avons adopté pour électronégativité de l'atome As^{III} porteur d'une charge nulle la valeur $x^0_{As} = 2{,}0$ sur laquelle s'accordent Pauling [(3), (4)], Haïssinsky (5) et Gordy (6). Nous n'avons donc pas retenu la valeur 2,10 proposée en 1953 par Huggins (7). Les ligands que nous avons étudiés sont, par ordre d'électronégativité décroissante :

	F.	OR.	Cl.	NR_2.	Br.	SR.	R.
x.....	3,95 (6)	3,41 (1)	2,97 (6)	2,96 (1)	2,75 (6)	2,53 (1)	2,52 (1)

et les valeurs de $K^{\mp}_Z$ que nous avons utilisées sont celles qui figurent dans le tableau II de la référence (1).

Le tableau I rassemble les résultats obtenus et appelle les remarques suivantes :

1° Comme dans le cas du phosphore, $I_{As-X} = -Q_x$ varie relativement peu en fonction de la nature des ligands Y et Z (de 0,34 à 0,40 pour I_{As-F} par exemple); la charge positive Q_{As} portée par l'atome d'arsenic diminue par ailleurs parallèlement aux électronégativités de X, Y et Z.

2° L'électronégativité effective, x^{eff}_{As}, de l'arsenic dans les molécules étudiées varie au plus de 2,03 à 2,28. Cette variation est assez faible et du même ordre de grandeur que celle observée dans le cas du phosphore (2). Ce résultat montre que x^{eff}_{As} ne peut se calculer par une formule du type de celle que Kagarise (8) a proposée pour l'évaluation de l'électronégativité x_G des groupes C(XYZ) :

$$x_G = \frac{x_C}{2} + \frac{1}{6}(x_X + x_Y + x_Z).$$

Nous avons d'ailleurs déjà critiqué la validité de cette relation (1) et de son application (9) au calcul des x^{eff} (2).

3° L'échelle des électronégativités effectives que nous obtenons est évidemment sous la dépendance directe de la valeur que nous avons

TABLEAU I.

Composé.	Q_{F}.	Q_{OR}.	Q_{Cl}.	Q_{NR_2}.	Q_{Br}.	Q_{SR}.	Q_{R}.	Q_{As}.	x_{As}^{eff}.
AsF_3...........	−0,351	–	–	–	–	–	–	+1,053	2,28
$As(OR)F_2$......	−0,343	−0,187	–	–	–	–	–	+0,873	2,28
$As(NR_2)F_2$......	−0,370	–	–	−0,086	–	–	–	+0,826	2,23
$As(OR)_2F$......	−0,369	−0,198	–	–	–	–	–	+0,765	2,23
$AsRF_2$..........	−0,376	–	–	–	–	–	−0,017	+0,769	2,21
$As(OR)_3$........	–	−0,217	–	–	–	–	–	+0,651	2,18
$As(NR_2)_2F$......	−0,389	–	–	−0,099	–	–	–	+0,587	2,17
$AsCl(OR)_2$.....	–	−0,215	−0,101	–	–	–	–	+0,531	2,17
$AsBr(OR)_2$.....	–	−0,217	–	–	−0,058	–	–	+0,492	2,16
$AsR(OR)_2$......	–	−0,220	–	–	–	–	−0,023	+0,463	2,15
AsR_2F..........	−0,403	–	–	–	–	–	−0,026	+0,455	2,12
$AsCl_2(OR)$.....	–	−0,231	−0,109	–	–	–	–	+0,449	2,13
$AsBr_2(OR)$.....	–	−0,238	–	–	−0,068	–	–	+0,374	2,11
$AsCl_3$...........	–	–	−0,119	–	–	–	–	+0,357	2,10
$As(NR_2)_3$.......	–	–	–	−0,119	–	–	–	+0,357	2,10
$As(NR_2)Cl_2$.....	–	–	−0,119	−0,118	–	–	–	+0,356	2,10
$As(NR_2)_2Cl$.....	–	–	−0,117	−0,113	–	–	–	+0,343	2,10
$AsR_2(OR)$......	–	−0,245	–	–	–	–	−0,031	+0,307	2,09
$AsBr(NR_2)_2$.....	–	–	–	−0,116	−0,071	–	–	+0,303	2,09
$AsRCl_2$.........	–	–	−0,120	–	–	–	−0,031	+0,271	2,08
$AsBr_2(NR_2)$.....	–	–	–	−0,121	−0,074	–	–	+0,269	2,08
$AsBr_3$..........	–	–	–	–	−0,077	–	–	+0,231	2,06
AsR_2Cl.........	–	–	−0,128	–	–	–	−0,035	+0,198	2,06
$AsRBr_2$.........	–	–	–	–	−0,078	–	−0,035	+0,191	2,06
$As(SR)_3$........	–	–	–	–	–	−0,041	–	+0,123	2,03
$AsR(SR)_2$......	–	–	–	–	–	−0,041	−0,039	+0,121	2,03
$AsR_2(SR)$......	–	–	–	–	–	−0,041	−0,039	+0,119	2,03
AsR_3...........	–	–	–	–	–	–	−0,039	+0,117	2,03

retenue pour x_{As}^{0} : le choix de toute autre valeur pour cette grandeur produirait une légère translation globale des nombres obtenus sans toutefois en modifier l'ordre.

C'est pour cette raison que nous ne pouvons comparer directement la valeur de x_{As}^{eff} que nous avons calculée dans les trialcoylarsines (2,03) avec celle obtenue par Allred et Hensley (2,17) ([10]) pour ces mêmes composés : ces auteurs ont en effet retenu pour la recherche d'une relation linéaire entre le « chemical shift » δ_{CH_4} et l'électronégativité effective de l'atome M d'édifices du type $M(CH_3)_3$ (M étant un élément du groupe VB) les électronégativités de base *fournies par l'échelle d'Huggins.*

4° Le tableau II montre qu'il existe en outre, comme on pouvait s'y attendre, un parallélisme étroit entre la variation de x_{As}^{eff} et celle du premier potentiel d'ionisation de l'arsenic dans les molécules étudiées. Ce dernier a été récemment mesuré, pour les quatre molécules du tableau II, par Cullen et Frost ([11]).

TABLEAU II.

Composé.	Potentiel d'ionisation (eV).	x_{As}^{eff}.
AsR_3	8,3	2,03
AsR_2Cl	9,9	2,06
$AsRCl_2$	10,4	2,08
$AsCl_3$	11,7	2,10

Ce résultat peut s'expliquer en remarquant que l'énergie qu'on doit fournir pour arracher un électron 4*s* du doublet libre de As^{III} sera d'autant plus grande que ces électrons *s* seront plus retenus par l'arsenic, c'est-à-dire que x_{As}^{eff} sera plus grand.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 761.
(2) J.-F. LABARRE, PH. DE LOTH et M.-C. LABARRE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3796.
(3) L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3570.
(4) L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond* (3e éd.), Cornell University Press, Ithaca, 1960, p. 93.
(5) M. HAÏSSINSKY, *J. Phys. Rad.*, 7, 1946, p. 7.
(6) W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 305.
(7) M. L. HUGGINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4123.
(8) R. E. KAGARISE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1377.
(9) A. A. BEG, *The Scientist*, 7, 1964, p. 37.
(10) A. L. ALLRED et A. L. HENSLEY Jr., *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 17, 1961, p. 42.
(11) W. R. CULLEN et D. C. FROST, *Canad. J. Chem.*, 40, 1962, p. 390.

(Département de Chimie inorganique,
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Étude thermodynamique du système binaire, nitrate de potassium-nitrate de strontium.* Note (*) de M. **Yves Doucet**, Mlle **Catherine Vallet** et Mme **Marcelle Gaune-Escard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les mélanges binaires nitrate de potassium-nitrate de strontium forment un système simple à eutectique. Le calcul des coefficients d'activité des solvants permet celui des potentiels chimiques d'excès, à la température d'équilibre des solutions.
On trouve que les solutions de nitrate de strontium dans le nitrate de potassium sont « régulières ». L'ignorance de la variation avec la température de la chaleur de fusion du nitrate de strontium ne permet pas de conclure définitivement pour les solutions de nitrate de potassium dans le nitrate de strontium.

Après l'étude du système binaire nitrate de potassium-nitrate de baryum [1], nous nous sommes demandé si les résultats seraient semblables avec un autre nitrate bivalent, celui de strontium.

Le diagramme d'équilibre des solutions est aussi un système simple à eutectique. Celui-ci se place vers les faibles concentrations en nitrate de strontium, en fraction molaire $N_{Sr} = 0,138$, la température est alors 273,2°C.

Branche nitrate de potassium solvant. — En utilisant les valeurs numériques données dans le travail cité ci-dessus, l'équation de la courbe idéale, avec un seul cation distinct est

$$\mathrm{Log}\, N_K = 2,017 - \frac{1225}{T} + \varepsilon\left(\frac{1}{T}\right),$$

$$\varepsilon\left(\frac{1}{T}\right) = 0,353\left(\frac{607,5}{T} - \mathrm{Log}\frac{607,5}{T} - 1\right).$$

Les résultats expérimentaux ne se placent pas sur cette courbe. Le coefficient d'activité du solvant f_K varie de 1 à 0,934. Cette variation est suffisamment importante pour qu'on ne puisse pas conclure à l'idéalité des solutions.

Ce résultat était prévisible étant donné la disparité de taille et de charge des cations en présence dans le mélange. Reste à savoir si l'écart est d'origine enthalpique ou entropique. Nous avons alors calculé, pour chaque température T, le potentiel chimique d'excès du nitrate de potassium, $\mu_K^E = RT\, \mathrm{Log}\, f_K$. La courbe $\mu_K^E = f(N_{Sr}^2)$ est une droite : la solution apparaît donc strictement régulière dans toute l'étendue des concentrations ($0 < N_{Sr} < 0,138$). L'énergie d'interaction est $w = -3\,900$ cal/mole, valeur relativement grande.

Branche nitrate de strontium solvant. — La décomposition thermique du nitrate de strontium empêche toutes mesures, sous la pression atmosphé-

rique, au-delà de $N_{Sr} = 0{,}656$ [2], mais l'extrapolation de la courbe du liquidus est possible en s'aidant de la valeur généralement admise [3] pour la température de fusion du sel pur, 645°C.

La chaleur latente de fusion a été extrapolée par O. Kleppa [4], qui donne $L = 10\,650 \pm 450$ cal/mole. D'autre part, des mesures précises ont été entreprises à l'Institut de Microcalorimétrie du Professeur Calvet, par

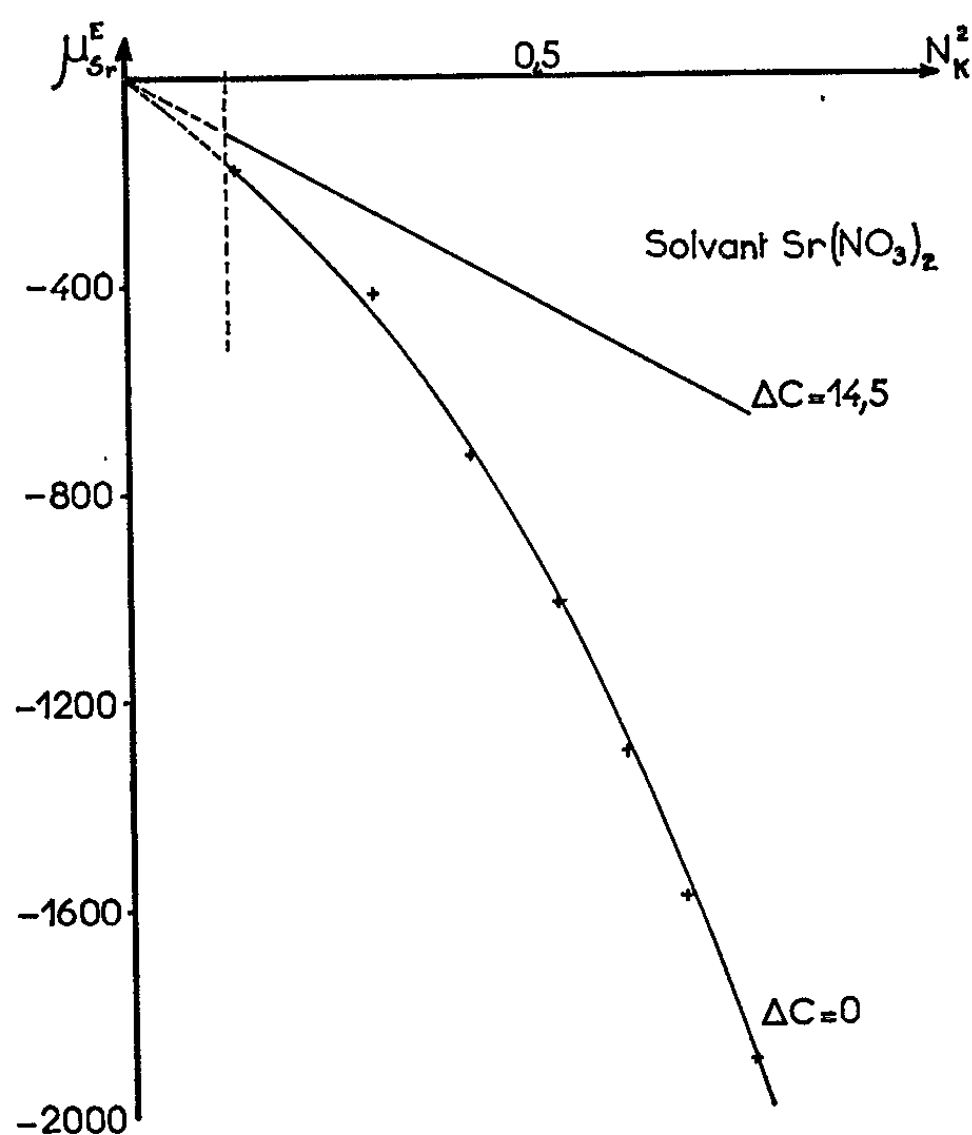


Fig. 1.

Mme Gambino [5], la décomposition du nitrate étant retardée par une pression de NO_2. Malgré cette précaution, une correction est nécessaire. On trouve $L = 9\,700 \pm 300$ cal/mole. Enfin, la cryométrie nous donne aussi une valeur de la chaleur de fusion. La tangente à l'origine de la courbe $\log N_{Sr} = f(1/T)$ reste difficile à tracer, puisqu'elle correspond aux points extrapolés de la courbe du liquidus. Il est plus facile d'extrapoler la courbe cryométrique $\Delta T/N_K = f(N_K)$. La constante cryométrique est voisine de 169, soit $L = 9\,900 \pm 300$ cal/mole.

Avec cette dernière valeur, l'équation de la courbe idéale est

$$\log N_{Sr} = 5{,}391 - \frac{4\,950}{T} + \Delta C \varphi\left(\frac{1}{T}\right).$$

Nous ne connaissons pas la différence des chaleurs spécifiques ΔC du liquide et du solide. Supposons d'abord que le dernier terme soit négli-

geable. La comparaison des courbes expérimentale et idéale nous fournit Log f_{Sr} et ensuite, pour chaque valeur de T, le potentiel chimique d'excès. On trouve qu'il est bien représenté par l'équation :

$$\mu^E_{Sr} = -650\,N_K^2 - 2\,560\,N_K^4.$$

Malheureusement sa valeur, pour la concentration eutectique est — 1896 cal/mole, ce qui correspond, pour une solution régulière, à une

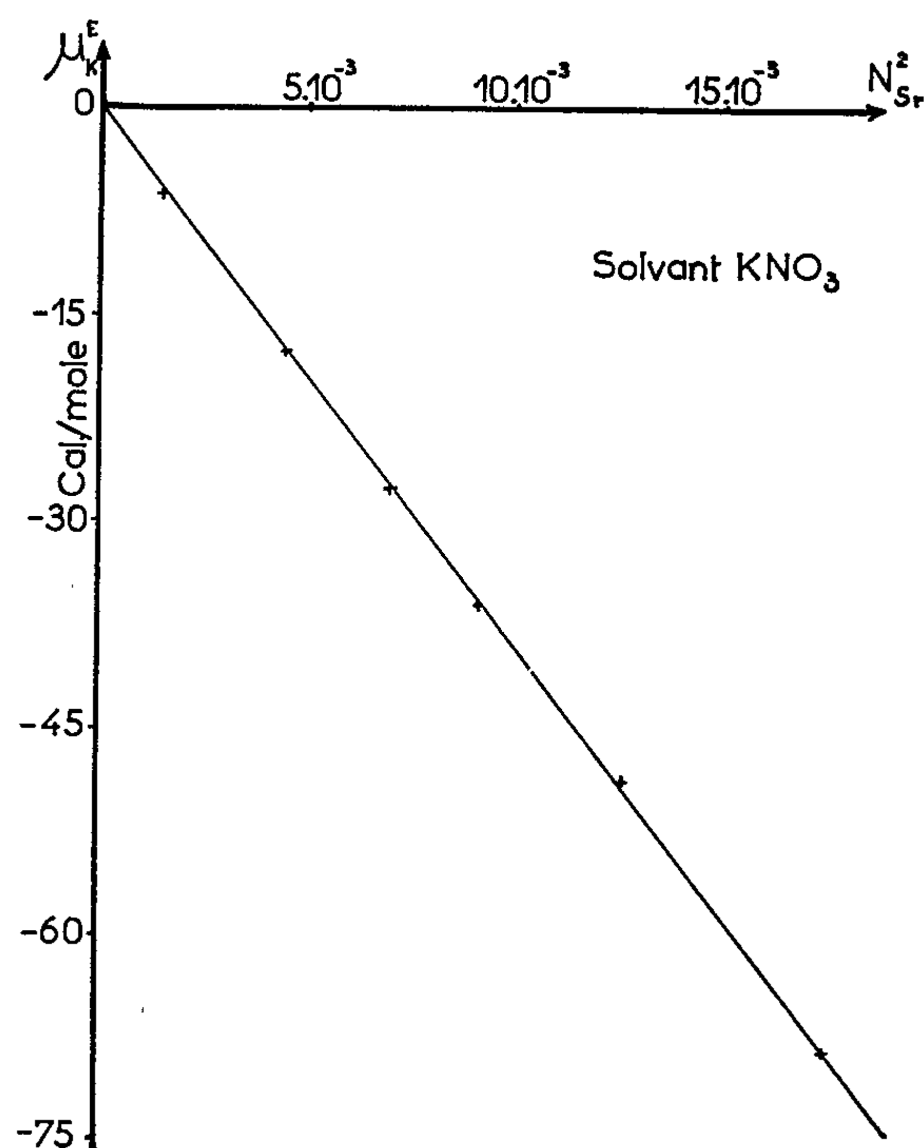


Fig. 2.

énergie d'interaction de — 2 552 cal/mole alors que l'autre branche nous donne — 3 900.

Abandonnant alors cette hypothèse, supposons que, par continuité, au moins au voisinage de l'eutectique, les solutions de nitrate de potassium dans le nitrate de strontium soient aussi régulières. La courbe expérimentale aurait alors pour équation :

$$\mathrm{Log}\,N_{Sr} = 5{,}391 - \frac{4\,950}{T} + \Delta C\varphi\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{w}{RT}N_K^2$$

dans laquelle ΔC et w sont des inconnues. En envisageant des couples de points, on obtient différents systèmes d'équations qui donnent tous des valeurs assez voisines de $\Delta C = 14{,}5$ cal/mole, avec $w = -883$ cal/mole.

Malheureusement, cette énergie d'interaction est très différente de celle que nous avons obtenue sur l'autre branche du liquidus. Pour retrouver la même valeur, il faudrait que ΔC soit négatif.

Une conclusion définitive sera donnée le jour où nous connaîtrons, soit les chaleurs de fusion des mélanges à différentes températures, soit, au moins, la différence des chaleurs spécifiques du solide et du liquide. Des recherches expérimentales sont entreprises à ce sujet.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) Y. Doucet et C. Vallet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2884.

(2) Maumène, *Comptes rendus*, 97, 1883, p. 1215.

(3) National Bureau of Standard, Washington DC, Circulaire n° 500, 1952.

(4) O. Kleppa, *Phys. Chem. Solid*, 23, 1962, p. 819.

(5) E. Calvet et M. Gambino, Colloque de Microcalorimétrie, Marseille, 28 juillet-2 août 1965.

(Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Réalisation expérimentale d'une impédance caractéristique dans un guide d'ondes standard de* 3 cm *et application à la mesure de la conductibilité de solutions aqueuses d'électrolytes à* 9,82 GHz. Note (*) de MM. **Pierre Mergault**, **Pierre Martrenchar** et **Jean-Pierre Mollet**, présentée par M. Paul Pascal.

Un film de solution aqueuse d'électrolyte de conductibilité γ est introduit dans un guide d'ondes à une distance $(\lambda_g/4) + k(\lambda_g/2)$ (λ_g étant la longueur d'onde dans le guide et k un entier) d'un court-circuit calibré fermant le guide. Lorsque l'onde réfléchie est supprimée, on a $\gamma Z_0 a_1 = 1$, où Z_0 est l'impédance caractéristique du guide et a_1 une valeur particulière de l'épaisseur a du film. On mesure ainsi γ à 9,82 GHz pour des solutions aqueuses de KCl à diverses concentrations : la conductibilité ainsi mesurée est plus élevée que celle trouvée dans les conditions habituelles en courant continu ou en basse fréquence (habituellement 1 kHz). Enfin, quand a varie au voisinage de a_1, on a sensiblement un ventre ou un nœud de champ électrique de l'onde stationnaire sur le film, suivant que a est respectivement inférieur ou supérieur à a_1.

1. Principe. — L'introduction d'un obstacle dans un guide d'ondes donne naissance, en général, à une onde réfléchie. On peut alors mesurer le T. O. S. (taux d'ondes stationnaires) τ :

$$\tau = \frac{E_{max}}{E_{min}}.$$

On peut supprimer l'onde réfléchie en disposant au bout du guide deux obstacles dont l'un est un film de matière conductrice (contenu dans la cellule de mesure décrite au paragraphe 2 ci-dessous) et l'autre un court-

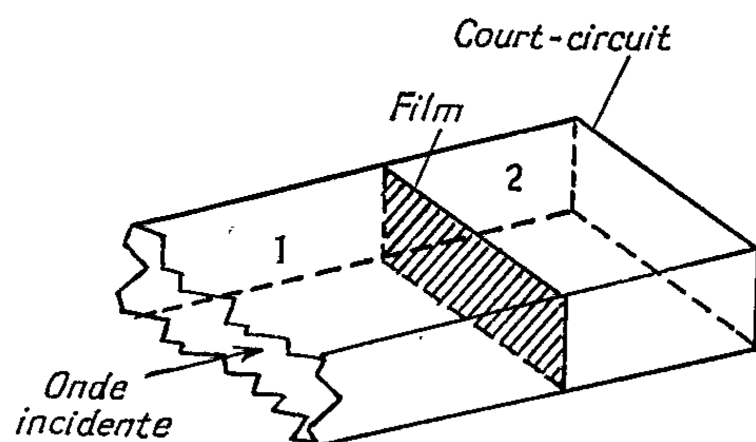


Fig. 1.

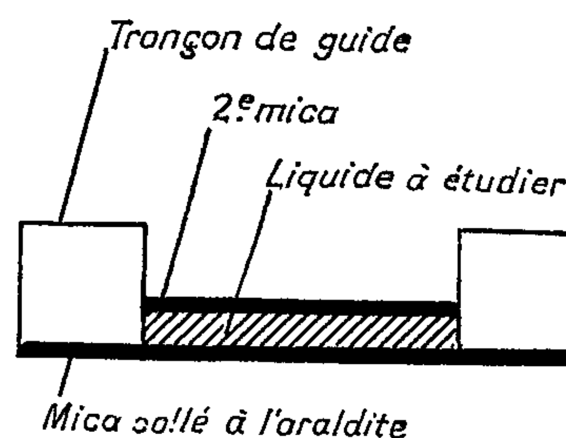


Fig. 2.

circuit calibré (*fig.* 1) pourvu que soient satisfaites les deux conditions suivantes :

1° le film doit se trouver à une distance d du court-circuit telle que $d = (\lambda_g/4) + k(\lambda_g/2)$, avec k entier strictement positif pour éviter la perturbation due aux ondes évanescentes au voisinage de l'obstacle [1].

2° la *résistance carrée* du film, soit R_c, doit être égale à l'impédance caractéristique Z_0 du guide; pour un guide d'ondes dans l'air, on aura

donc sensiblement [(2), (3)] :

$$R = Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\frac{\lambda_g}{\lambda} = 377\frac{\lambda_g}{\lambda} = \frac{1}{\gamma a_1},$$

ce qui permet, connaissant Z_0 et a_1, de calculer γ. Rappelons qu'alors $\gamma = \sigma + \omega\varepsilon_2$, σ étant la conductibilité ionique et ε_2 la partie imaginaire de la permittivité complexe du milieu. On pourrait donc, moyennant certaines hypothèses, calculer ε_2 (4).

2. Méthode expérimentale. — Dans le montage utilisé, on peut distinguer deux parties

1° *l'alimentation* : klystron 2 K 25, guide unidirectionnel, atténuateur, ondemètre, guide de dimensions standard (1,02 × 2,29 cm).

2° *la partie mesure* : ligne de mesure, cellule, court-circuit calibré.

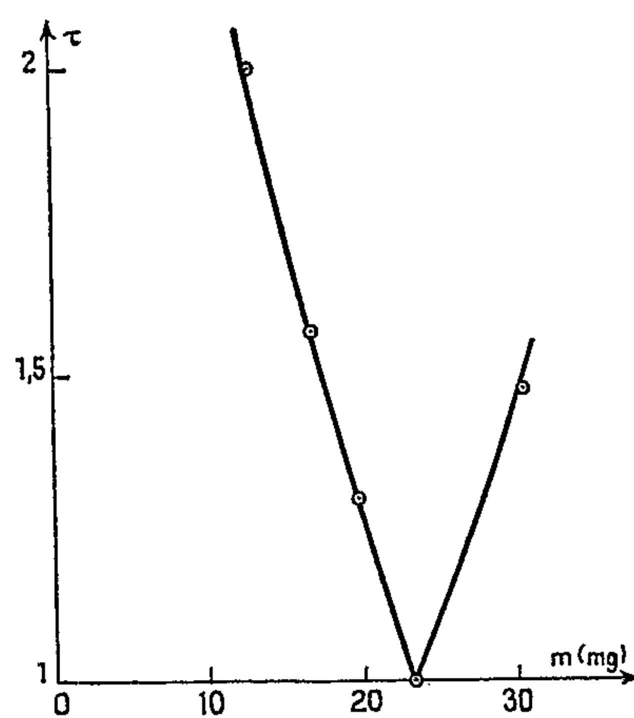


Fig. 3.

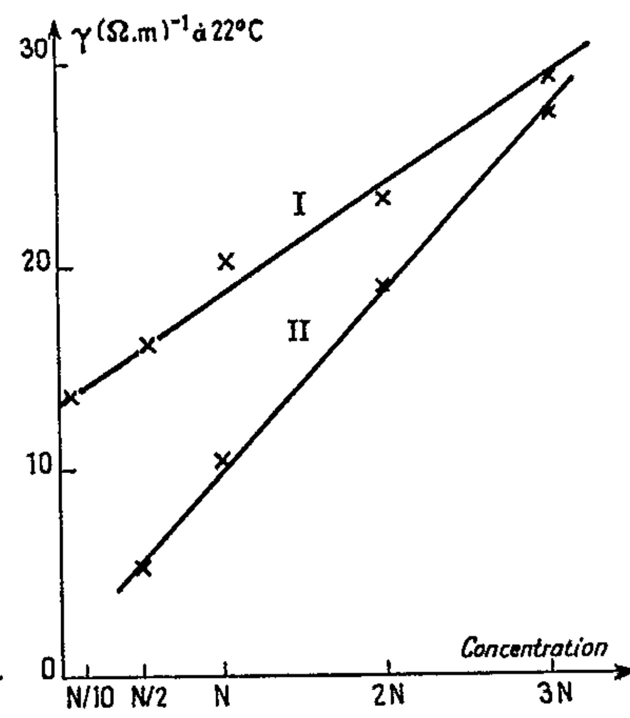


Fig. 4.

Le T. O. S., τ, est mesuré au moyen d'un galvanomètre par l'intermédiaire du cristal détecteur et de la sonde habituels. On a $\tau = \sqrt{V_{max}/V_{min}}$ puisque la détection est quadratique.

La cellule de mesure se compose d'un tronçon de guide d'ondes de 1 cm de long, obturé par une plaque de mica dont l'épaisseur est de l'ordre de 50 μ, collée à l'araldite (*fig.* 2). Le liquide à étudier est introduit dans la cavité ainsi constituée. Une deuxième plaque de mica aux dimensions du guide, posée sur le liquide, permet d'obtenir des films liquides de quelques dizaines à quelques centaines de microns d'épaisseur. La masse m du liquide est mesurée par pesée, ce qui permet d'atteindre l'épaisseur a du film.

Les mesures sont effectuées à fréquence fixe, $\nu = 9{,}82$ GHz, soit $\lambda = 3{,}05$ cm et $\lambda_g = 4{,}1$ cm.

3. Résultats. — Des solutions de chlorure de potassium dans l'eau bidistillée ont été étudiées à diverses concentrations. Pour une concentration donnée, les courbes $\tau = f(m)$ montrent qu'il existe une masse critique m_1,

à laquelle correspond une épaisseur critique a_1, pour laquelle l'onde réfléchie est totalement supprimée (*fig.* 3). Pour $a = a_1$, on a

$$\tau = 1 \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{1}{376 a_1} \frac{\lambda}{\lambda_g}.$$

La figure 4 donne les conductibilités γ mesurées comme il vient d'être dit pour des solutions aqueuses de chlorure de potassium à diverses concentrations (courbe I) : on a reporté les valeurs de γ mesurées dans les conditions habituelles (courant continu ou basse fréquence, en général 1000 Hz) et à la même température de 22°C (courbe II) d'après ([5]).

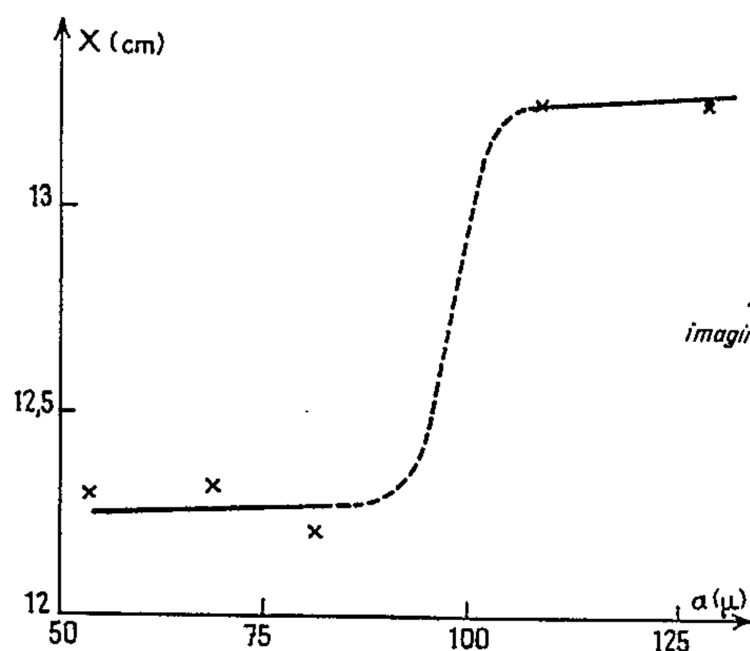


Fig. 5.

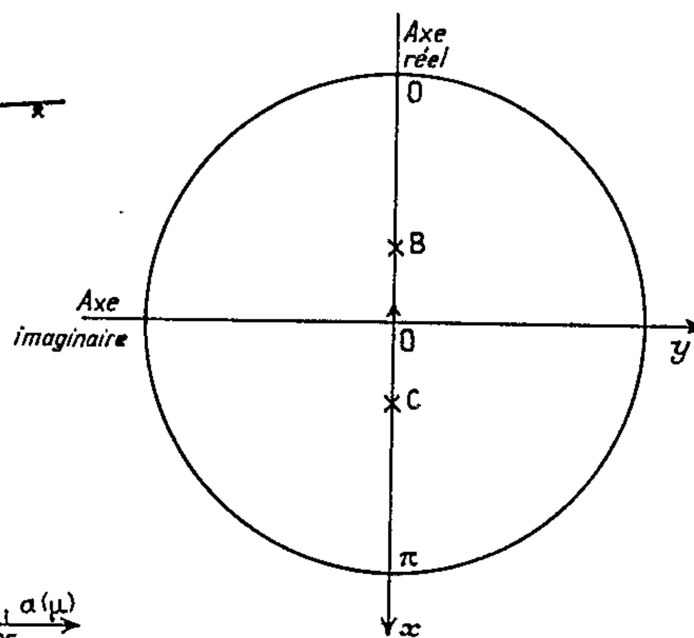


Fig. 6.

La figure 5 donne la variation de la position X d'un minimum déterminé de champ électrique dans la partie 1 du guide (*fig.* 1) en fonction de l'épaisseur a du film : ce minimum subit une translation sensiblement égale à $\lambda_g/4$ lorsque l'épaisseur du film passe par la valeur critique a_1. Lorsque le court-circuit est mis à la place du film liquide, on trouve $X = 11,25$ cm. Il semble donc que le point représentatif de l'impédance terminale du guide sur l'abaque de Smith se déplace sur l'axe des impédances réelles. En particulier, pour $a = a_1$, ce point se trouve en O. Pour $a < a_1$, ce point serait voisin de l'axe $x'x$ et du côté du point C; pour $a > a_1$, il serait voisin de l'axe $x'x$ et du côté de B, a restant voisin de a_1 (*voir* fig. 6).

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) G. Raoult, *Les ondes centimétriques*, Masson et Cie, Paris, 1958.
(2) R. Rigal, *Les hyperfréquences*, 2e édition, Eyrolles, Paris, 1953; G. Goudet et P. Chavance, *Ondes centimétriques*, Chiron, Paris, 1955.
(3) T. Kahan, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 496; 222, 1946, p. 535 et 998.
(4) H. Cachet, J.-C. Lestrade et I. Epelboin, *J. Chim. phys.*, 62, 1965, p. 808.
(5) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, 2e édition, Butterworth, Londres, 1959.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement anodique du platine dans l'eutectique* LiCl-KCl *à* 450°C. Note (*) de MM. **André de Haan** et **Henri Vander Poorten**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a tracé et interprété la courbe de polarisation anodique du platine dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C. On montre que le platine se dissout anodiquement sous forme de complexe $PtCl_6^{=}$ qui stabilise la valence 4 + du platine. La valence 2 + est instable, Pt^{2+} se dismutant en Pt^0 et Pt^{4+} complexé par les ions Cl^-. Le phénomène de passivation anodique est expliqué par la formation d'une couche de chloroplatinate de potassium K_2PtCl_6, composé stable jusqu'à 615°C et difficilement soluble dans l'eutectique.

Le comportement anodique du platine dans l'eutectique LiCl-KCl fondu à 450°C est peu connu. Quelques auteurs [(1), (2)] ont signalé la présence d'un phénomène de passivation anodique du platine dans ce milieu mais sans en donner d'interprétation. Or cette question présente à la fois un intérêt théorique dans le cadre de l'électrochimie des sels fondus et un intérêt pratique dans le domaine des piles à combustibles à haute température.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude détaillée de la dissolution anodique du platine dans ce milieu particulier à l'aide des techniques expérimentales de l'électrochimie appliquées aux sels fondus, de la diffraction des rayons X et de la thermogravimétrie.

On utilise une cellule d'électrolyse étanche permettant la purification du bain fondu par fusion sous vide du mélange eutectique LiCl-KCl à 450°C suivie d'un barbotage d'acide chlorhydrique sec lui-même chassé par un courant d'hélium. Les expériences d'électrolyse se poursuivent ensuite sous atmosphère d'hélium pur.

Les dispositifs potentiostatique et polarographique comprennent une électrode de référence Pt/Pt^{4+} à la concentration 10^{-1} mole/l, une micro-électrode de platine à immersion périodique [électrode à bulles d'hélium dont la conception est inspirée de celle utilisée par G. J. Hills et coll. (3)] et une contre-électrode de platine à grande surface.

La courbe de polarisation anodique du platine dans LiCl-KCl à 450°C (*fig.* 1) comporte plusieurs zones. L'observation d'une anode de plus grande surface dans une cellule transparente nous permet de savoir à quels phénomènes elles correspondent.

Dans la zone A, le platine se dissout en donnant naissance à des traînées rouge brun qui quittent la surface de platine; l'aspect de ce dernier reste brillant. La zone B est caractérisée par des oscillations de courant de grande amplitude. La zone C correspond au phénomène de passivation anodique qui se marque par une chute brutale de courant au potentiel de + 0,15 V et par l'apparition concomitante d'une couche solide de couleur rouge brun parfaitement visible à la surface de l'électrode. Cette

couche se maintient jusqu'à + 1,1 V, potentiel au-delà duquel un dégagement gazeux abondant provoque l'éclatement de la majeure partie de la couche de passivation (zone D). Sur la courbe « retour », on constate que l'anode se dépassive vers + 0,12 V et qu'on enregistre entre — 0,05 et — 0,2 V un faible courant cathodique provenant de la réduction des produits formés lors de la dissolution anodique.

La polarographie effectuée dans LiCl-KCl à 450°C à l'aide de la même microélectrode de platine fonctionnant cette fois comme cathode, nous a permis de constater que dans les zones A et B, la dissolution anodique du platine donne lieu à un complexe $PtCl_6^-$ où le métal se présente sous la valence 4 +. Le potentiel de demi-onde est en effet identique à celui obtenu en dissolvant le chlorure $PtCl_4$ dans LiCl-KCl à 450°C. De plus,

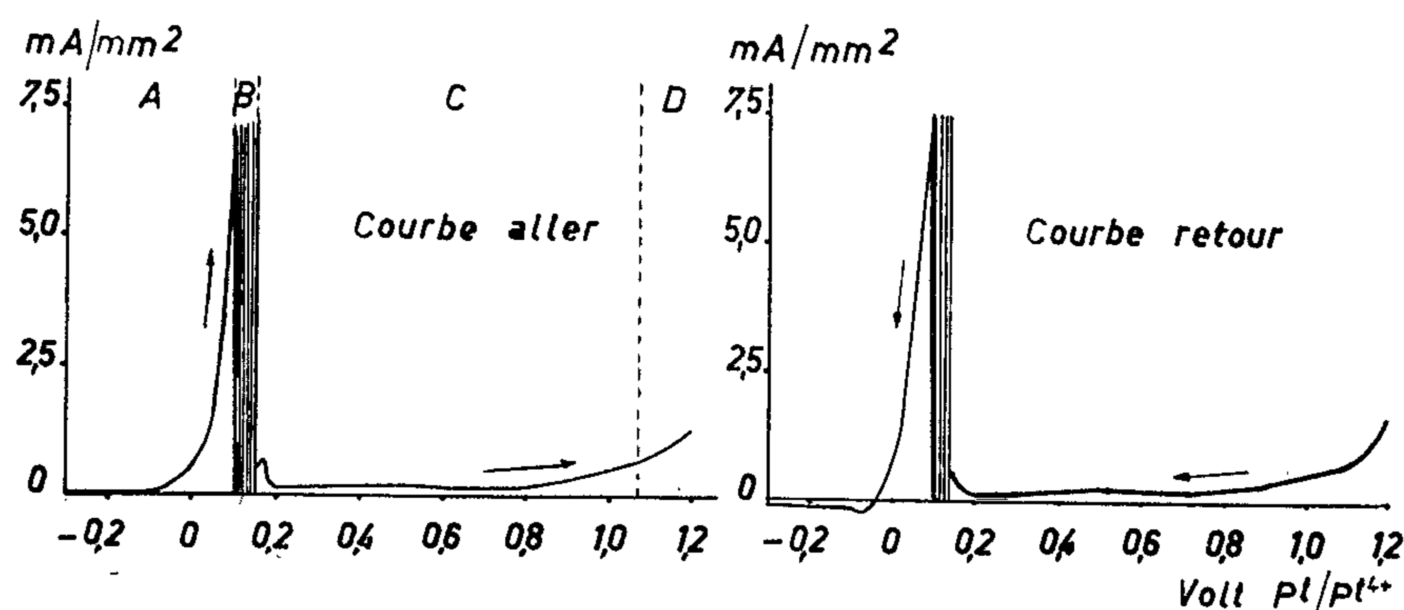


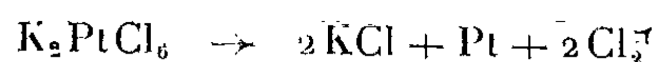
Fig. 1. — Courbes de polarisation anodique du platine dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C.

après refroidissement, on retrouve le platine dans les deux cas sous forme de chloroplatinate de potassium K_2PtCl_6.

Grâce à la diffraction des rayons X, nous avons pu montrer que la couche de passivation formée dans la zone C à partir de + 0,15 V est constituée du même composé K_2PtCl_6 cristallisé sur l'électrode et entraînant vraisemblablement la passivation par un effet de sursaturation locale du produit de dissolution anodique.

En vue d'expliquer les circonstances de formation des cristaux de ce chlorure complexe à 450°C dans l'eutectique, nous avons synthétisé le chloroplatinate de potassium à partir de solutions aqueuses de KCl et de $PtCl_4$ et montré que les cristaux obtenus se dissolvent extrêmement lentement dans LiCl-KCl à 450°C.

L'analyse thermogravimétrique (*fig.* 2) nous a révélé, d'autre part, que K_2PtCl_6 était stable jusqu'à 615°C, au-delà de cette température il se décompose suivant la réaction :

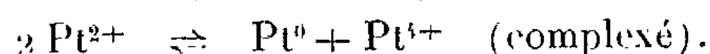


$$K_2PtCl_6 \rightarrow 2\,KCl + Pt + 2\,Cl_2\uparrow$$

Ce complexe stabilise le platine tétravalent puisque $PtCl_4$ se décompose dès la température de 370°C. Si le composé Li_2PtCl_6 ne se forme pas,

c'est qu'il se décompose dès 445°C comme le montrent les courbes thermogravimétriques.

Quant au chlorure $PtCl_2$, nous avons observé qu'il subissait une dismutation dans LiCl-KCl à 450°C, selon l'équilibre :



$$2\,Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{0} + Pt^{4+} \text{ (complexé)}.$$

L'introduction de ce chlorure $PtCl_2$ dans l'eutectique est en effet accompagnée d'une précipitation immédiate de noir de platine et de l'apparition d'une coloration caractéristique du complexe $PtCl_6^{=}$. La diffraction des rayons X du mélange après refroidissement montre la présence de platine métallique et du chloroplatinate de potassium.

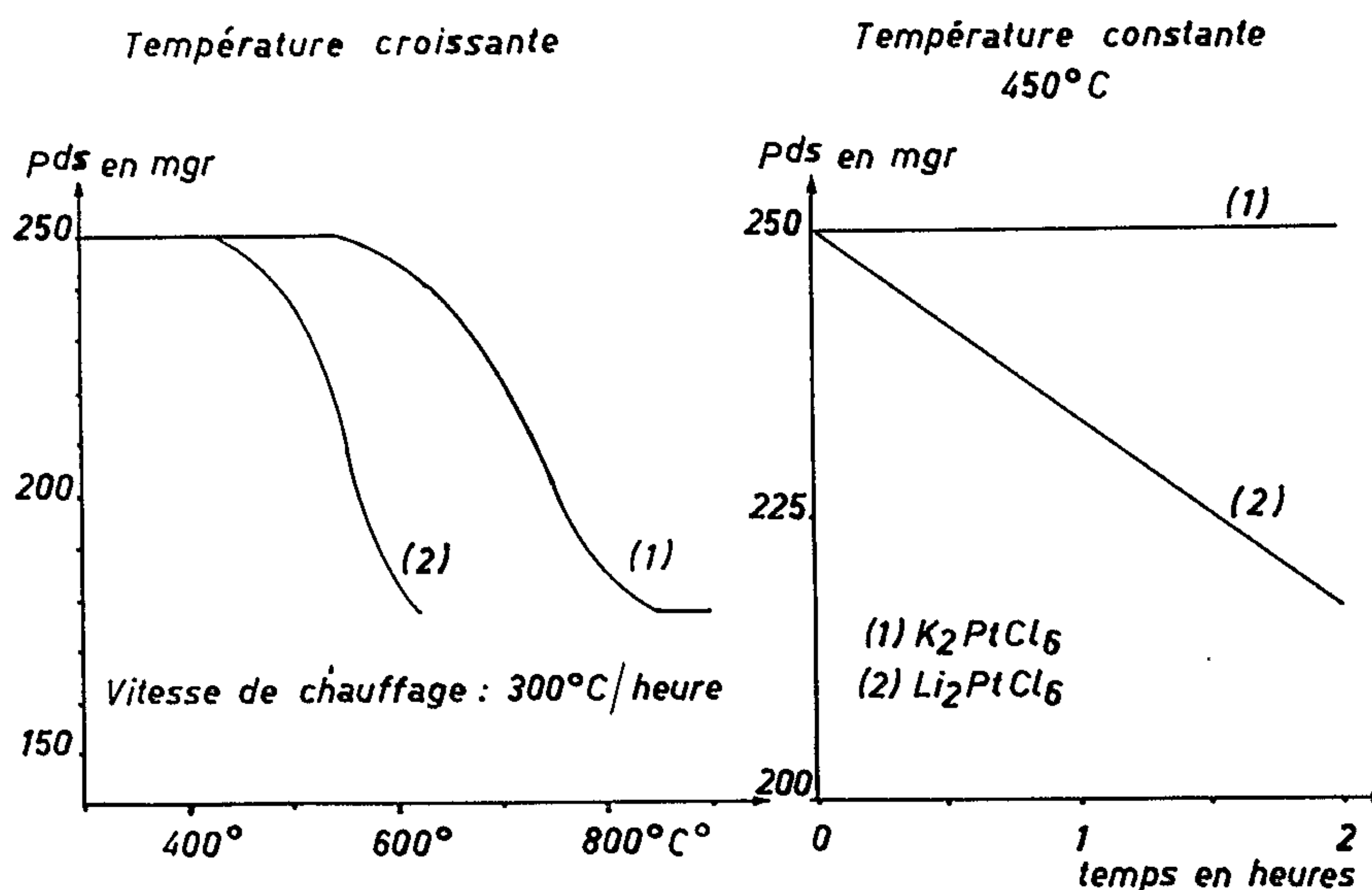


Fig. 2. — Courbes thermogravimétriques de décomposition des chloroplatinates de potassium (1) et de lithium (2).

En conclusion, la passivation anodique du platine dans LiCl-KCl à 450°C est due à la formation du chlorure double K_2PtCl_6 qui est un composé stable du platine tétravalent.

Nous (4) poursuivons l'étude du mécanisme intime de cette passivation ainsi que celle de l'influence de l'oxygène sur le comportement anodique du platine dans LiCl-KCl à 450°C.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) G. Delarue, *J. Electroanalytical Chemistry*, 1, 1959-1960, p. 13.

(2) S. Okada, M. Kawane et T. Hashino, *Z. Elektroch.*, 62, 1958, p. 437.

(3) G. J. Hills, D. Inman et L. Young, *Comptes rendus de la 8e réunion du C.I.T.C.E.*, 1958, p. 90.

(4) A. de Haan, *Thèse de Doctorat*, en préparation au Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté Polytechnique de Mons.

(*Laboratoire d'Électrochimie, Faculté Polytechnique de Mons, 9, rue de Houdain, Mons, Belgique.*)

RADIOCHIMIE. — *Séparation des radiocésiums par effet de thermoionisation.*
Note (*) de M. **Nguyen-Long-Den**, présentée par M. Francis Perrin.

Une méthode de séparation rapide s'effectuant à l'intérieur de la source d'ions d'un séparateur électromagnétique d'isotopes et basée sur les différences de volatilité et de potentiels d'ionisation des éléments cérium, lanthane, baryum et césium, a été mise au point en vue de l'obtention de césium radiochimiquement et isotopiquement pur. Application à la détermination des sections efficaces de formation des états isomériques de $^{134,135}Cs$ produits par réactions La (p, $3p\ x\ n$) Cs.

Dans de précédents travaux (1) nous avons déterminé par spectrométrie de masse les rapports d'abondance des isotopes de césium produits par réactions nucléaires La (p, $3\ p\ x\ n$) Cs induites par des protons de 30 à 155 MeV.

La difficulté de la manipulation provient du fait que le césium se forme en quantité extrêmement faible (de l'ordre de 10^8 atomes pour certains isotopes) dans la cible de lanthane (environ 10^{21} atomes de lanthane) dans laquelle sont produits également en quantités beaucoup plus importantes des radioéléments tels que le baryum, le cérium et le lanthane.

Dans cette première série d'expériences, la détection sélective des ions de césium sur le collecteur du spectromètre de masse a été effectuée après une séparation en deux étapes. Nous avons d'abord extrait et déposé directement sur le filament de la source thermoionique du spectromètre de masse, par distillation sous un vide de 10^{-6} torr et à la température de fusion du lanthane (826°C), un mélange sans matière visible constitué par la majeure partie du radiocésium et une fraction moindre de radiobaryum. La séparation du couple Cs-Ba était ensuite effectuée dans la source d'ions. En effet d'après la formule de Saha-Langmuir relative à l'émission thermoionique (2), la formation des ions de césium qui présente un faible potentiel d'ionisation ($\Phi = 3{,}86$ eV) est favorisée par rapport à celle du baryum ($\Phi = 5{,}19$ eV). Par conséquent, si l'on augmente progressivement le chauffage du filament (en platine ou en tungstène), on obtient d'abord un domaine assez large de température pour lequel l'émission des ions de césium est prépondérante, on peut alors déterminer les rapports d'abondance des isotopes de celui-ci et ensuite celui du baryum. Mais le rendement global de la manipulation reste faible, de l'ordre de 0,1 % (50 % pour la première étape et 0,2 % pour la deuxième). De plus, le temps minimal qui nous a été nécessaire entre la fin de l'irradiation de la cible et l'obtention des premiers spectres de masse est de l'ordre de 2 h.

Or certains isotopes de césium ont des périodes très courtes, aussi était-il nécessaire d'élaborer une méthode de séparation d'une rapidité accrue et d'un rendement plus élevé permettant notamment une étude des rayonnements de ces radionucléides recueillis dans un séparateur d'isotopes.

Dans ce but, nous avons mis au point une méthode de séparation combinant les techniques ci-dessus à l'intérieur même de la source d'ions d'un séparateur électromagnétique. Nous avons opéré sur le séparateur d'isotopes du Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire à Orsay.

Jusqu'à maintenant plusieurs solutions ont été adoptées en vue de l'obtention d'un grand rendement d'ionisation du césium : soit l'évaporation de cet élément dans une enceinte en platine ou en tungstène munie

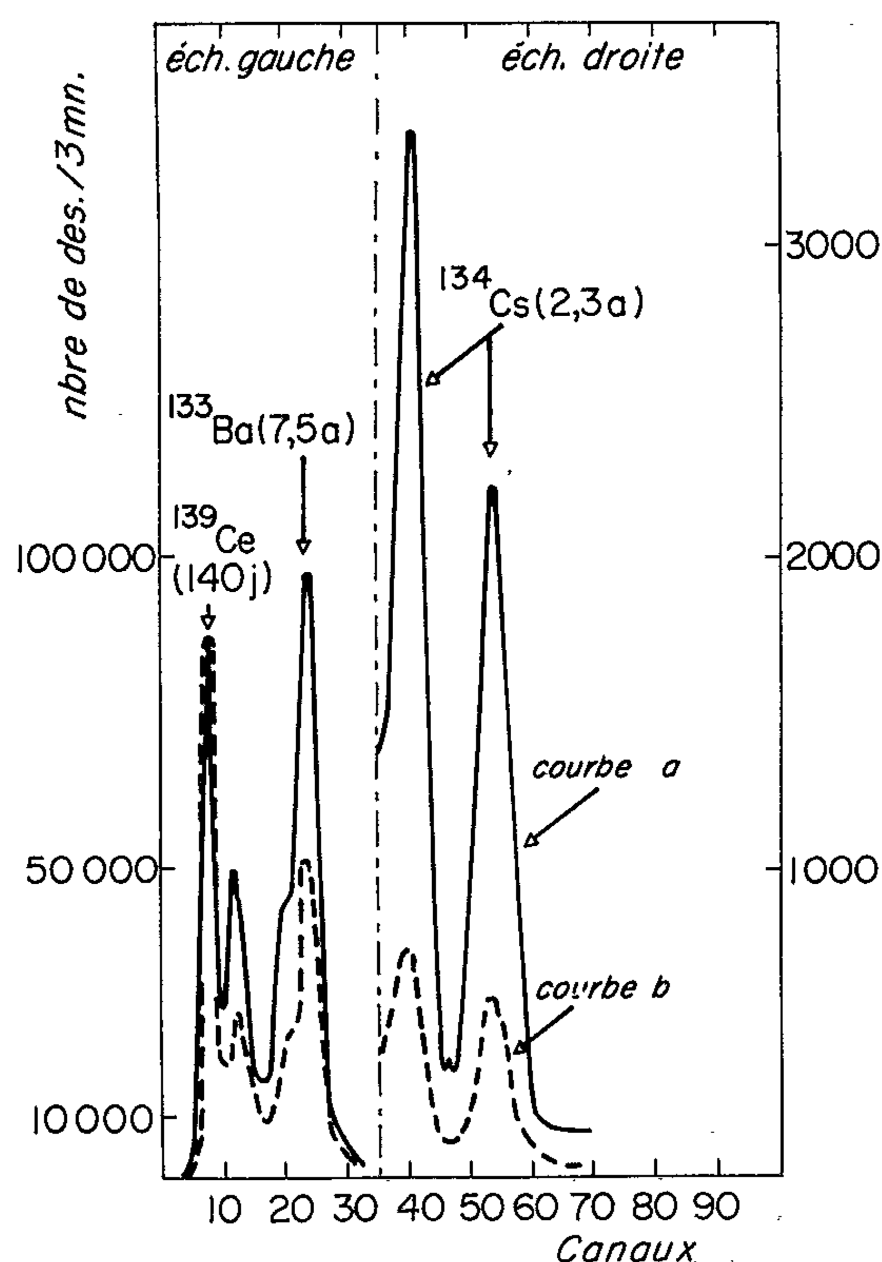


Fig. 1. — Spectre γ du four contenant du lanthane irradié.
(*a*) avant l'expérience;
(*b*) après l'expérience.

d'une petite fente d'extraction ([3]), soit le passage de la vapeur de césium à travers du tungstène poreux chauffé ([4]). Pour notre travail nous avons utilisé une source du deuxième type, analogue à celle mise au point au laboratoire par Truong et Wotke ([5]).

L'enceinte dans laquelle est chauffée la cible de lanthane métallique irradiée est formée par un cylindre creux de graphite dont une base est constituée par un bouchon d'éponge en tungstène servant à ioniser le césium. Par chauffage avec des fours coaxiaux, l'enceinte est portée à la température de fusion du lanthane et l'éponge métallique à environ 1000°C. Dans ces conditions, le lanthane et le cérium sont fondus sans vaporisation appréciable, le baryum est vaporisé sans ionisation et le césium est vapo-

risé et ionisé. On extrait ce dernier par un potentiel de — 30 kV et sur le collecteur du séparateur électromagnétique on ne recueille que des isotopes de césium. La durée de la séparation est de l'ordre de 20 mn.

Pour déterminer les performances de cette méthode, nous avons effectué trois séries d'expériences complémentaires :

1. *Rendement global de la méthode.* — Nous avons travaillé avec des cibles de lanthane métallique irradiées par des protons de 155 MeV.

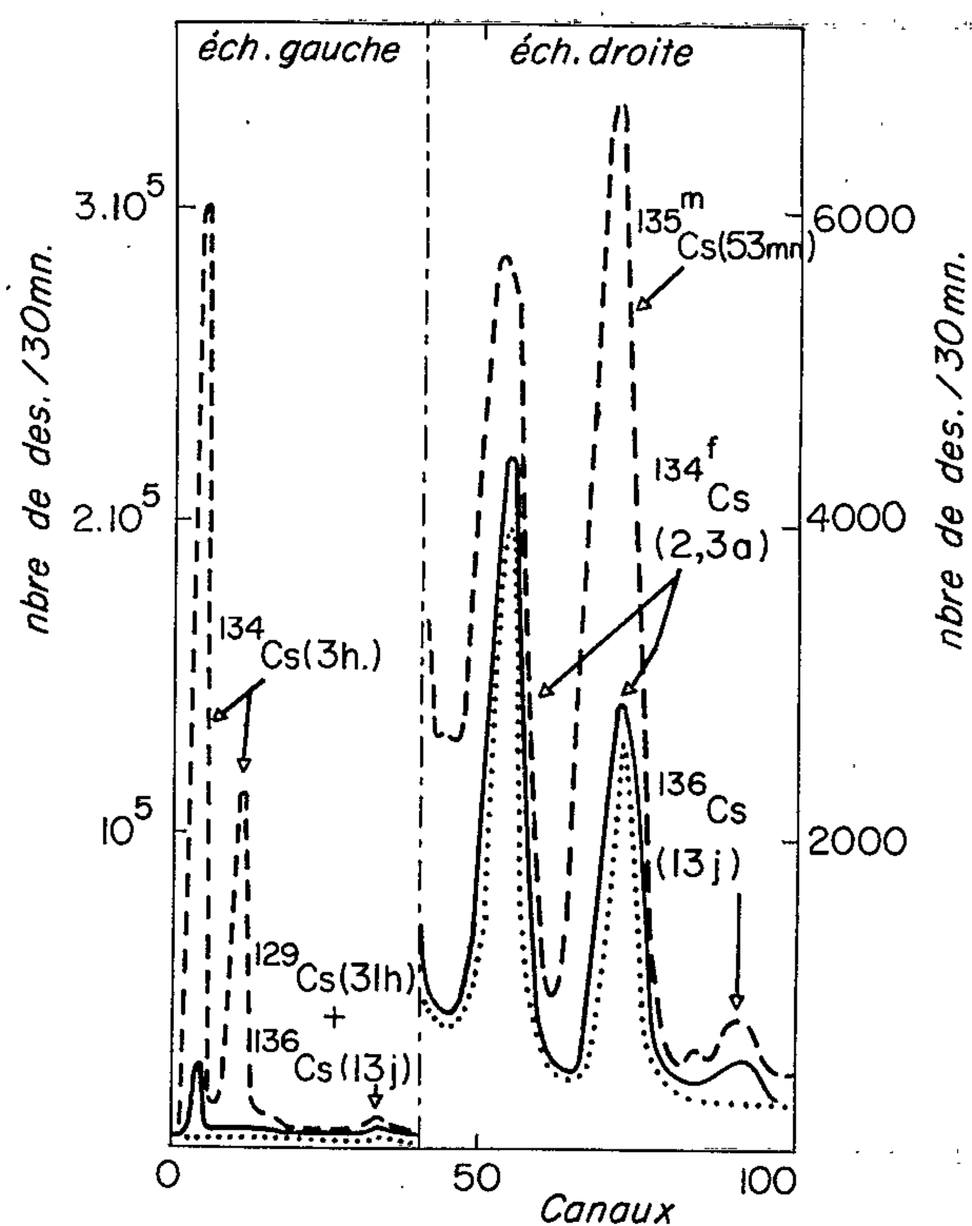


Fig. 2. — Spectre γ de ^{134}Cs et de ^{135}Cs recueillis au collecteur.
- - - - - - - - 5 h après l'irradiation;
———— 24 h après l'irradiation;
. . . . 1 mois après l'irradiation.

Une année après la fin de l'irradiation l'étude en spectrométrie γ de celles-ci montre la présence de ^{139}Ce (T = 140 jours), de ^{133}Ba (T = 7,5 ans) et de ^{134}Cs (T = 2,3 ans) (*fig.* 1 *a*). Après séparation, nous avons obtenu les spectres γ, d'une part, du produit déposé au collecteur du séparateur montrant la seule présence de ^{134}Cs et d'autre part, du four dans lequel nous n'avons remarqué aucune variation d'activités de ^{139}Ce, mais par contre une diminution de celles de ^{134}Cs de l'ordre de 80 % et de ^{133}Ba de l'ordre de 50 % (*fig.* 1 *b*). Le rendement global de l'expérience est d'environ 10 %.

2. *Pureté chimique du césium séparé.* — Pour contrôler la pureté chimique du césium recueilli sur le collecteur, nous avons effectué des séparations électromagnétiques après la fin des irradiations des cibles de

lanthane. L'ensemble des isotopes de césium a été collecté. Les spectres γ mesurés sur ces échantillons sont identiques à ceux obtenus après une séparation chimique du césium par précipitation avec l'acide silicotungstique suivie d'une chromatographie sur une colonne de Dowex 50 ([1]).

3. *Séparation isotopique.* — En vue de la détermination simultanée des sections efficaces de formation des états isomériques de ^{134}Cs et ^{135}Cs, nous avons employé un collecteur avec une fente assez large pour isoler en même temps les masses 134 et 135. Les spectres γ du produit déposé au collecteur (*fig.* 2) permettent d'identifier ^{135m}Cs (T = 53 mn), ^{134m}Cs (T = 3h) et ^{134f}Cs (T = 2,3 ans) très légèrement pollués par ^{136}Cs (T = 13 jours) et ^{129}Cs (T = 31 h). Les sections efficaces de formation de $^{134(m+f)}$ Cs et de $^{135(m+f)}$Cs ont été déterminées par ailleurs ([1]).

Nous avons fait les mêmes expériences sur l'oxyde La_2O_3 irradié, avec une source d'ions à ionisation par arc; les premiers résultats semblent indiquer d'une part un rendement en césium beaucoup plus faible et d'autre part une durée de la manipulation nettement plus longue que dans le cas des expériences précédentes.

Actuellement sont en cours des études de différentes combinaisons de types de sources (à thermoionisation ou à ionisation par arc) et de composés des éléments de la région des terres rares servant de cibles, en vue de l'obtention dans un minimum de temps avec un maximum de rendement des isotopes de césium radiochimiquement et isotopiquement purs. L'extention de cette méthode à la séparation des isotopes de baryum formés par irradiation du lanthane ou d'éléments voisins est envisagée.

Il semble que cette méthode pourrait convenir à des études d'isotopes de césium de très courtes périodes, en particulier en opérant avec des séparateurs en ligne sur le faisceau d'un accélérateur.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) NGUYEN-LONG-DEN, *Congrès international de Physique nucléaire*, Paris, juillet 1964, p. 802; *Phys. Lett.*, 15 août 1965 et *Thèse*, Paris (à publier).

([2]) I. LANGMUIR et K. H. KINGDON, *Proc. Roy. Soc.*, 107 A, 1925, p. 61.

([3]) H. HINTENBERGER et C. LANG, *Z. Naturforschung*, 11 *a*, 1956, p. 167.

([4]) Y. Y. STAVISSKII et S. Y. LEBEDEV, *Soviet Phys. Tech. Phys.*, 5, 1961, p. 1158.

([5]) M. TRUONG et H WOTKE, *Conference on Electromagnetic Isotopes Separators and related Ion Accelerator and their Application to Physics*, Aarhus, Denmark, juin 1965.

(*Institut du Radium, Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire,*
B. P. n° 1, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination, par les ultrasons, du début de la rupture par décohésion dans les métaux.* Note (*) de MM. **Wen-Koei Liang**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude de la rupture des métaux par décohésion s'effectue essentiellement grâce à la connaissance des tenseurs de déformation et de contraintes de rupture. La méthode classique utilisée jusqu'à présent ne donne que des valeurs approximatives de ces grandeurs.

Nos travaux sur l'absorption par les fissures des ondes ultrasonores nous ont conduits à proposer une méthode originale permettant de déterminer avec une grande précision les tenseurs de contraintes et de déformation au moment de l'apparition de la première fissure dans le métal.

1. *Introduction.* — L'étude de la rupture des métaux sous l'action de contraintes triaxiales revêt, depuis quelques années, une importance de plus en plus grande en raison de l'introduction dans les industries d'avant-garde (aviation supersonique, recherche spatiale) d'aciers hautement alliés, traités pour des résistances à la rupture pouvant atteindre 230 kg/mm². Dans ces conditions, certains aciers s'avèrent extrêmement sensibles à l'influence du tenseur hydrostatique des contraintes ([1]) et, de ce fait, peuvent présenter en service des ruptures pour des valeurs très faibles de la contrainte d'utilisation.

Il apparaît important de connaître l'influence du tenseur hydrostatique sur la valeur de la contrainte principale maximale à la rupture. Cette connaissance permettra le choix de la composition chimique des aciers ainsi que celui du traitement thermique à leur appliquer. Jusqu'à présent, l'étude de cette influence se fait principalement par des essais de traction sur éprouvettes entaillées. On détermine, après rupture, la contrainte axiale moyenne σ_z et l'allongement longitudinal moyen δ dans la section minimale de l'entaille. Pour obtenir le tenseur hydrostatique dans chaque cas, il suffit de calculer la contrainte radiale moyenne σ_r grâce à l'équation de Tresca : $\sigma_r = \sigma_z - \sigma$, σ étant la contrainte d'écoulement du métal pour un même allongement δ.

Mais cette méthode classique ne donne que des résultats très approximatifs et ne permet pas de déterminer les tenseurs de contraintes et de déformation exactement au point et au moment où apparaît la première fissure dans l'éprouvette, la rupture macroscopique complète se produisant un temps indéterminé après cette apparition.

Pour pallier cette lacune, nous proposons une méthode de détermination de la première rupture basée sur l'absorption des ondes ultrasonores. Dans une étude préliminaire, afin de mettre au point notre méthode, nous avons travaillé sur du cuivre pour lequel la courbe d'écoulement plastique avait été préalablement établie ([2]). En effet, comme nous l'avons montré pour la courbe d'écoulement plastique du cuivre, la courbe d'absorption

des ultrasons doit comporter deux parties d'orientation distincte et le point figurant l'apparition de la fissure doit se trouver à leur intersection.

2. *Détails de l'expérience.* — Une éprouvette cylindrique de traction en cuivre raffiné et recuit d'un diamètre de 14 mm et à têtes filetées subit, sur une machine de traction, l'action d'une force dont la valeur maximale est fixée préalablement selon le programme d'étude. Le diamètre de la section minimale et le rayon de courbure de la striction sont ensuite mesurés. Ces données permettent de déterminer, selon les relations de Bridgman [1]

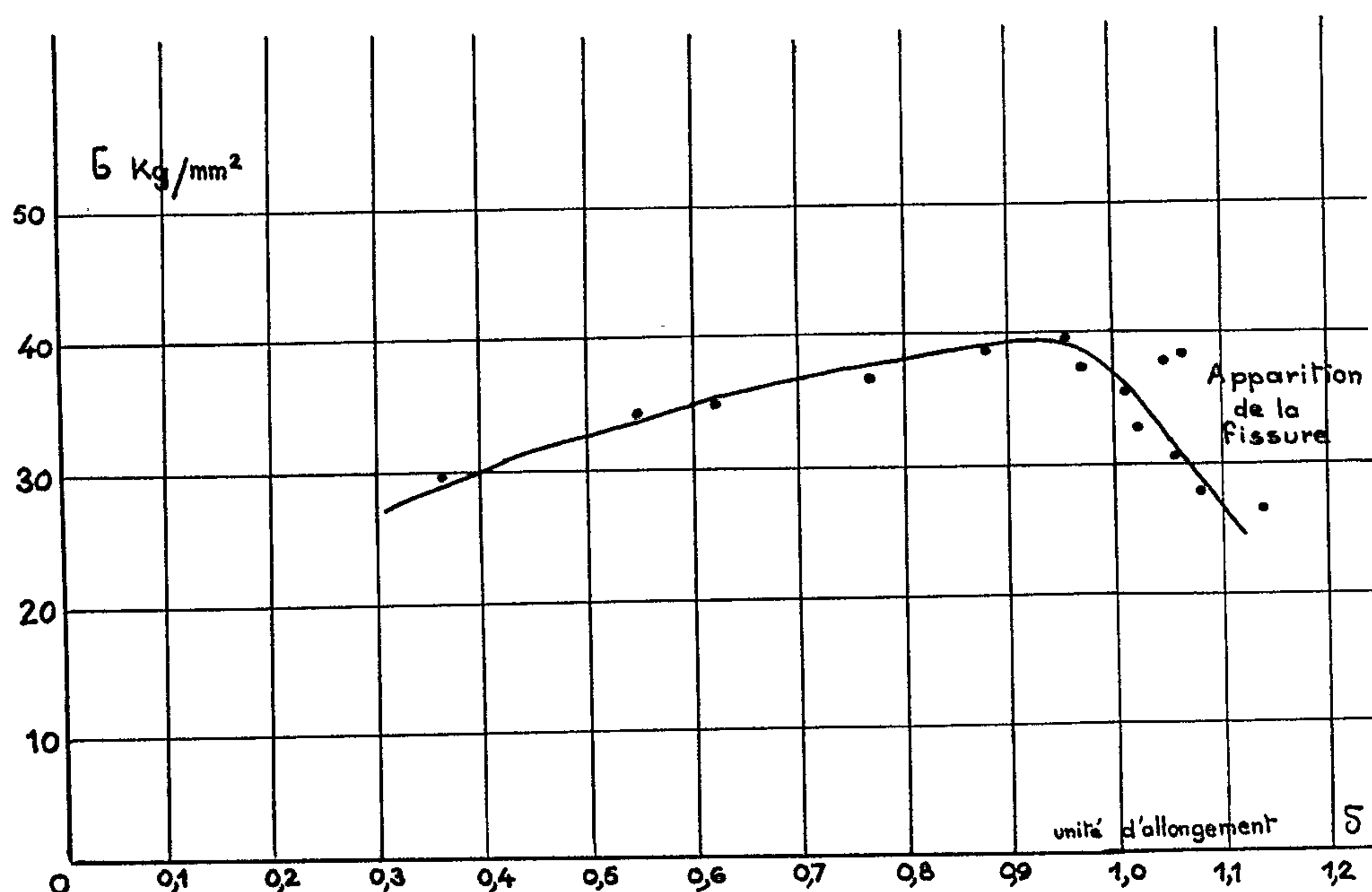


Fig. 1. — Courbe d'écoulement plastique du cuivre raffiné et recuit.

la courbe d'écoulement plastique du cuivre (*fig.* 1). Puis, à partir de l'éprouvette ainsi déformée, on usine dans une zone contenant en son milieu la striction un cylindre de 6,6 mm de diamètre et de 70 mm de long destiné à l'essai aux ultrasons. Cette dernière éprouvette reçoit sur l'une de ses sections droites d'extrémité du cylindre des paquets d'ondes ultrasonores, les fréquences utilisées étant successivement 3,5, 4,3, 5,15 et 6,55 MHz. A leur sortie, sur l'autre face, les ondes sont recueillies et transmises à un oscillographe. A tension de sortie constante du générateur d'ondes et pour un même gain de l'amplificateur de l'oscillographe, on mesure pour chacune des éprouvettes l'amplitude des ondes ultrasonores reçues. On trace ensuite la courbe donnant l'amplitude en fonction de l'allongement subi par l'éprouvette de traction dans la zone minimale de striction. A condition d'éviter de placer l'éprouvette dans les zones de Fresnel de l'émetteur et du récepteur, les résultats sont parfaitement reproductibles.

3. *Résultats obtenus et conclusions.* — On trouve sur la figure 2 la courbe d'amplitude obtenue pour la fréquence 6,55 MHz. Les autres fréquences donnent des courbes d'allure identique. Comparée à la courbe d'écoulement plastique, la courbe d'amplitude des ondes ultrasonores comporte également une partie rapidement descendante et l'examen au microscope permet de dire que cette dernière partie est due à l'apparition et à l'élargissement de la fissure dans l'éprouvette.

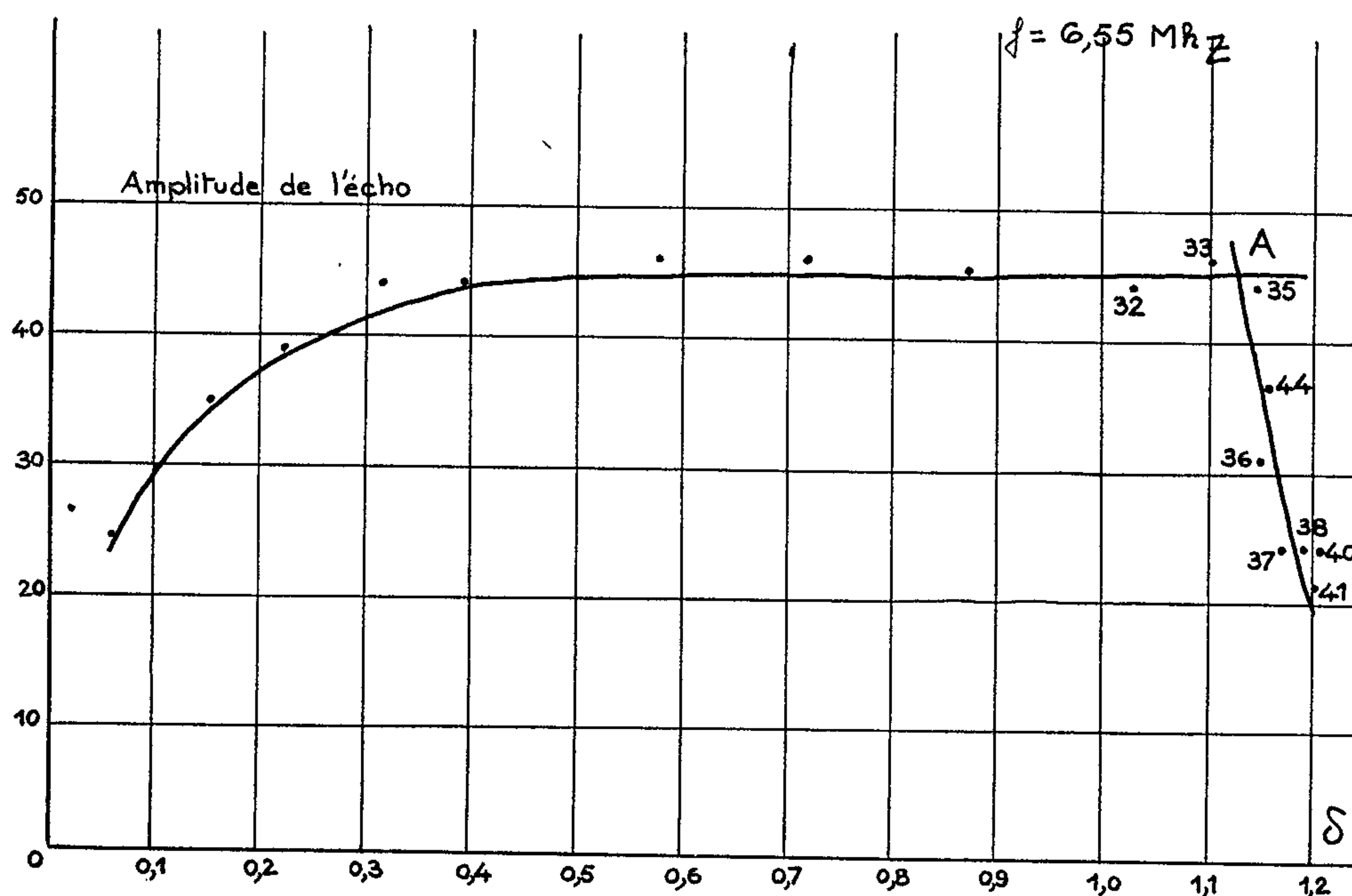


Fig. 2. — Variation de l'amplitude de l'écho reçu en fonction de l'allongement.

L'emploi des ultrasons permet de situer sur la figure 2, avec une approximation connue, le point A d'allongement 1,125 où devrait apparaître la première trace de la fissure dans l'éprouvette, et de déterminer les tenseurs de contraintes et de déformation correspondant à ce point.

Dans le cas particulier du cuivre, défini précédemment, nous trouvons pour le tenseur de déformation (en unité d'allongement rationnel) :

$$(\delta) = \begin{pmatrix} 1,125 & 0 & 0 \\ 0 & -0,562 & 0 \\ 0 & 0 & -0,562 \end{pmatrix}_{\text{unités}} \pm \begin{pmatrix} 0,02 & 0 & 0 \\ 0 & -0,01 & 0 \\ 0 & 0 & -0,01 \end{pmatrix}_{\text{unité}}$$

et l'on obtient pour le tenseur de contraintes par extrapolation en partant des mesures faites sur les différentes éprouvettes et par application des relations de Bridgman :

$$(\sigma) = \begin{pmatrix} 51,58 & 0 & 0 \\ 0 & 9,58 & 0 \\ 0 & 0 & 9,58 \end{pmatrix}_{\text{kg/mm}^2} \pm \begin{pmatrix} 0,31 & 0 & 0 \\ 0 & 0,22 & 0 \\ 0 & 0 & 0,22 \end{pmatrix}_{\text{kg/mm}^2}.$$

Ces tenseurs constituent les données fondamentales servant à l'étude de l'influence du tenseur hydrostatique sur la contrainte de rupture des métaux. Nous sommes ainsi en mesure de résoudre correctement le problème de l'influence de la triaxialité sur la rupture des métaux et de faire le choix des aciers alliés et du traitement thermique, afin d'éviter au maximum toute rupture fragile en service.

(*) Séance du 27 octobre 1965.

(1) G. SACHS, *Survey of low-alloy Aircraft Steels heat treated to high strength levels* (*W. A. D. C. Technical Report*, Part. 3 July 1954).

(2) W. K. LIANG, P. AZOU et P. BASTIEN, *Mém. Sc. Rev. Métall.*, 61, nº 1, 1964.

(*Centre de Recherches du Laboratoire de Physique de l'École Centrale des Arts et Manufactures*, 1, *rue Montgolfier*, *Paris*, 3e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la structure de trempe sur la cinétique de revenu de quelques aciers contenant des éléments carburigènes.* Note (*) de M. **Claude Leymonie** et Mlle **Claudine Lebrun**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nombreux travaux ont été consacrés à la cinétique du revenu après trempe d'aciers contenant des éléments carburigènes (Cr, Mo, V, etc.). Le cas général est caractérisé par les étapes suivantes :

1. adoucissement analogue à celui des aciers au carbone;

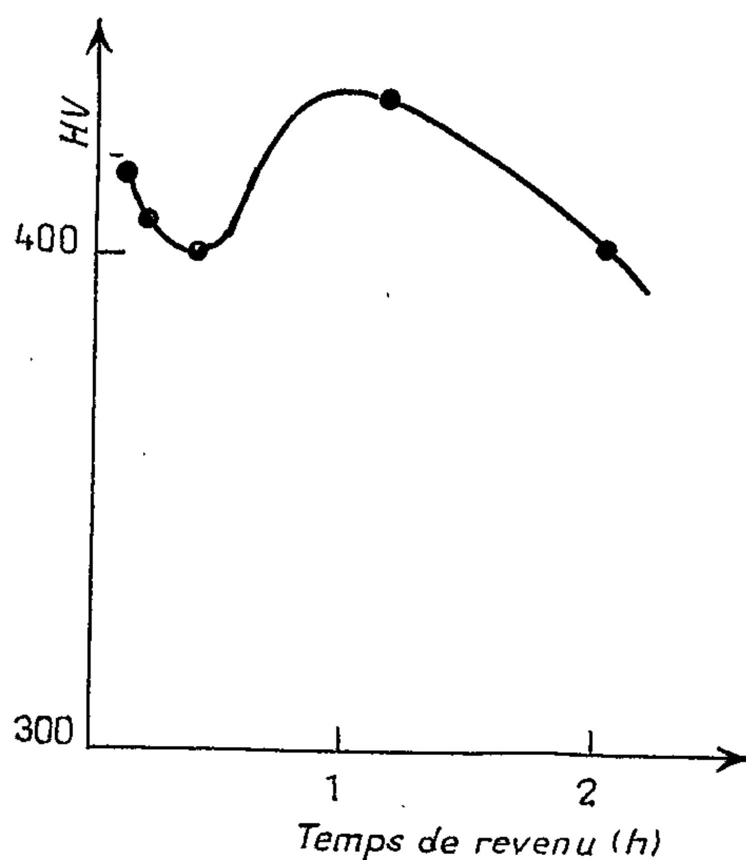


Fig. 1.

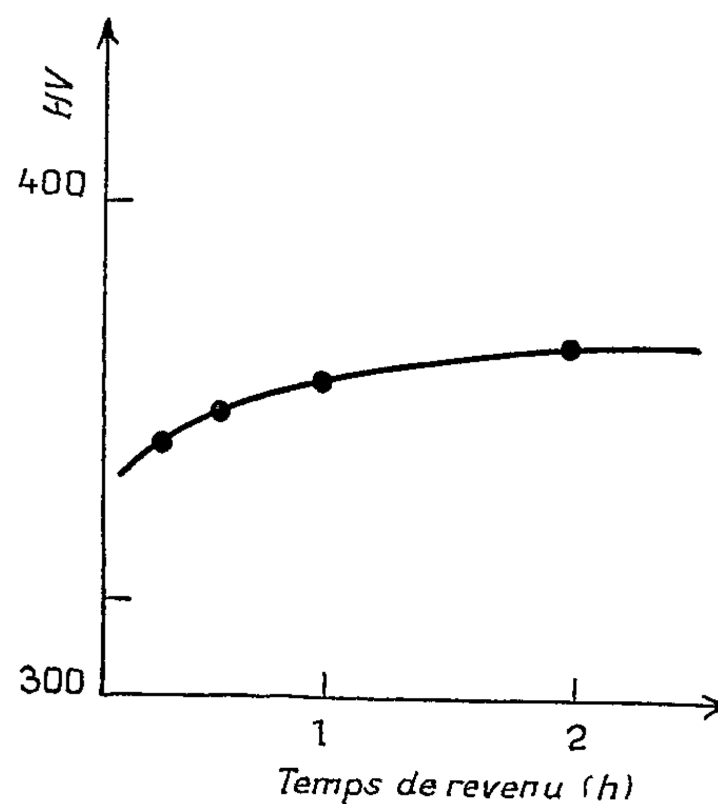


Fig. 2.

Fig. 1. — Acier A.
Dureté après trempe : 420 HV. Revenu à 550°C.
Fig. 2. — Acier A.
Dureté après trempe : 320 HV. Revenu à 550°C.

2. durcissement dû à la formation d'une dispersion de carbures (durcissement secondaire);

3. adoucissement dû à la perte du pouvoir durcissant de la dispersion par suite du grossissement des carbures (stade de survieillissement).

Le phénomène est ainsi relié aux concepts classiques de germination et croissance.

Le plus souvent, les courbes de revenu ont été tracées pour des matériaux présentant au départ une dureté élevée conférée par une trempe énergique. Il nous a paru intéressant de rechercher si la cinétique de revenu d'un

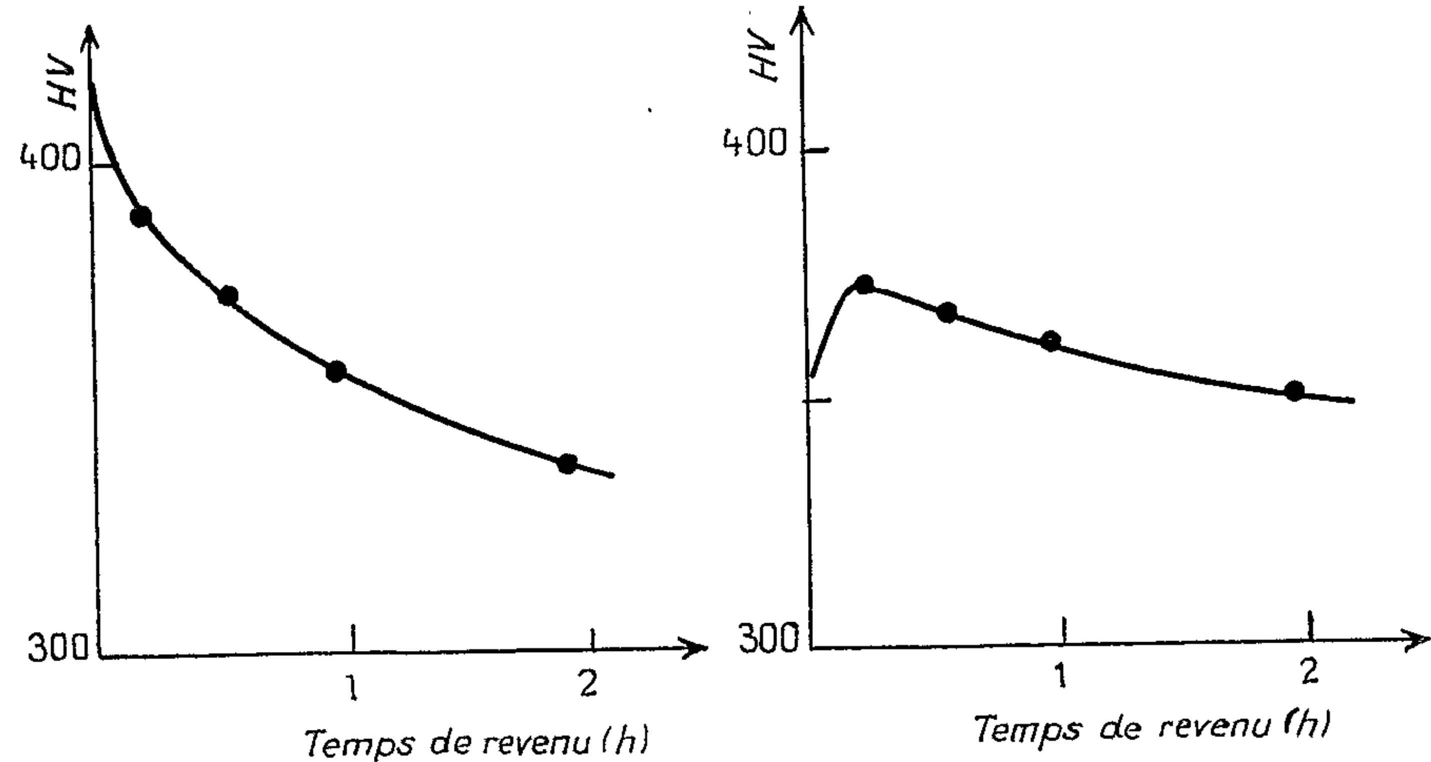


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Acier A.
Dureté après trempe : 420 HV. Revenu à 650°C.
Fig. 4. — Acier A.
Dureté après trempe : 350 HV. Revenu à 650°C.

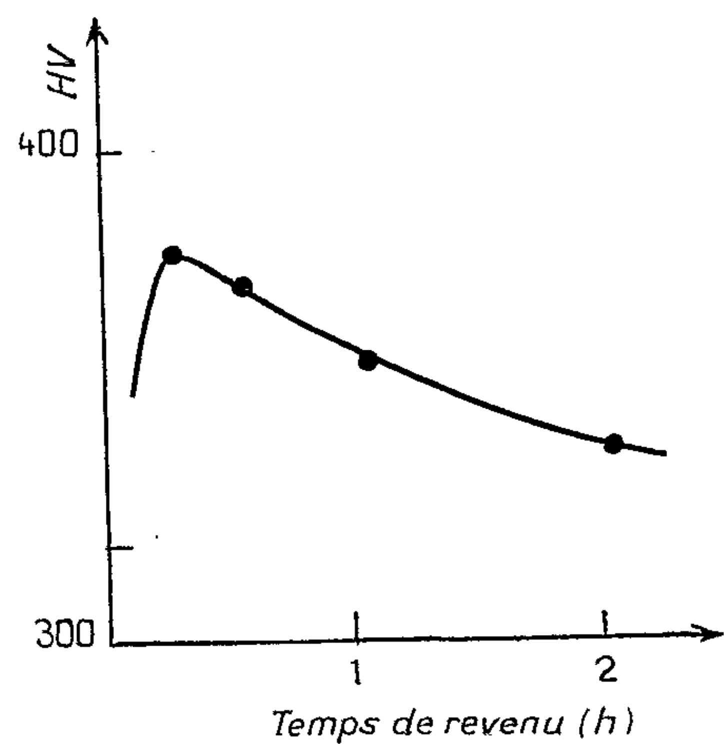


Fig. 5. — Acier A.
Dureté après trempe : 320 HV. Revenu à 650°C.

acier à durcissement secondaire pouvait être influencée par la structure de trempe. Dans ce but, trois aciers, A, B et C ont été examinés.

	C %.	Cr %.	Mo %.	V %.	Ni %.
Acier A...........	0,15	1,30	0,85	0,22	-
» B...........	0,10	1,51	0,82	0,30	2,23
» C...........	0,11	4,41	0,52	-	-

Des échantillons de chacun d'eux ont été trempés dans des conditions plus ou moins énergiques leur conférant des structures variées, en

majeure partie bainitiques. Les duretés et les structures obtenues après trempe sont indiquées ci-dessous.

	Dureté Vickers.	Structure.
Acier A.........	320	Bainite : 95 % ; Ferrite : 5 %
	350	Bainite
	420	Bainite : 95 % ; Martensite 5 %
» B.........	343	Bainite : 95 % ; Ferrite : 5 %
	373	Bainite
	410	Bainite inférieure et martensite
» C.........	343	Bainite : 80 % ; Ferrite : 20 %
	389	Bainite : 98 % ; Ferrite : 2 %
	412	Bainite

Les échantillons ont subi des revenus variant de 5 mn à 2 h, à des températures variant de 500 à 700°C. Les duretés Vickers ont été mesurées après chaque traitement et les courbes de revenu tracées.

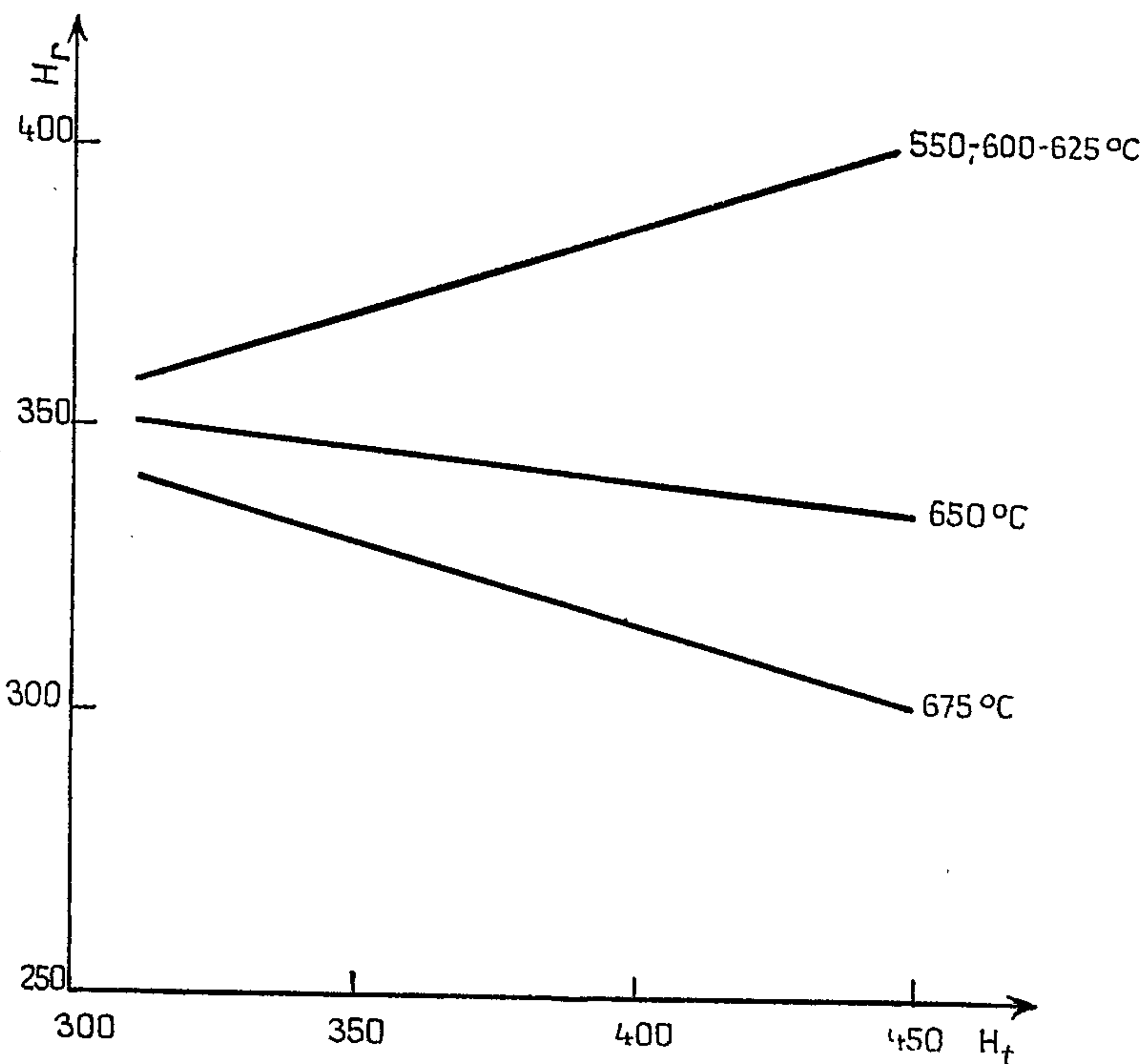


Fig. 6. — Acier A.
Durée de revenu : 2 h.

Les résultats ont fait apparaître :

1° un comportement assez voisin des aciers A et B que justifie le rôle négligeable du nickel, élément non carburigène;

2° un adoucissement beaucoup plus rapide de l'acier C, par rapport aux aciers A et B. La présence de 4,4 % de chrome ne suffit pas à

compenser l'absence de vanadium, dont le pouvoir carburigène important semble déterminant pour rendre compte des phénomènes de durcissement observés.

Les courbes de revenu appartiennent au type général rappelé plus haut, mais le rôle des facteurs cinétiques leur donne en réalité des aspects différents. Pour des revenus de durée limitée à 2 h, on observe, selon les cas, l'existence simultanée ou non des trois stades du phénomène.

Pour un acier et une température de revenu donnés, l'aspect des courbes de revenu peut varier notablement en fonction de la dureté initiale. C'est ce que montrent, par exemple, les figures 1 à 5.

On peut tirer de ces observations deux types de conclusions. La première, d'ordre fondamental, est que l'interprétation des phénomènes de durcissement secondaire par des mécanismes de germination et croissance doit faire intervenir, non seulement les conditions de revenu mais aussi la structure de trempe des aciers. A des structures bainitiques de duretés différentes doivent correspondre des lois de germination et de croissance des précipités de carbures différentes. Nous avons l'intention de poursuivre nos travaux sur ce point à l'aide de la microscopie électronique.

La seconde est d'ordre pratique. En portant, pour un temps de revenu suffisamment long, la dureté obtenue après revenu, H_r, en fonction de la dureté après trempe, H_t, on constate que pour les aciers A et B, les plus sensibles au durcissement secondaire, les courbes obtenues ont la forme indiquée par la figure 6. Dans le cas de l'acier C, les courbes relatives aux températures de revenu les plus faibles ont une pente positive si la dureté H_t est inférieure à 400 HV; au-delà, elles ont une pente négative. Il résulte de ces observations qu'il existe un domaine de température pour lequel un revenu fournit une dureté à peu près constante, quelle que soit la structure de trempe de l'acier. Ce fait a été vérifié en pratique et montre qu'un des avantages d'utiliser des aciers à durcissement secondaire est la facilité de stabiliser leur résistance à un niveau élevé même si la trempe a créé d'assez grandes hétérogénéités de dureté.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(*Laboratoire des Chantiers de l'Atlantique,*
Saint-Nazaire, B. P. n° 205, *Loire-Atlantique*.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation en microscopie électronique de fautes d'empilement dans les macles du béryllium.* Note (*) de Mme **Jacqueline Antolin**, MM. **Jean-Paul Poirier** et **Jean-Michel Dupouy**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a observé en microscopie électronique des fautes d'empilement et des dislocations de vecteur de Burgers hors du plan de base dans les macles mécaniques du béryllium. Les fautes sont situées sur le plan de base de la macle et le vecteur de Burgers des dislocations imparfaites associées est du type $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$.

Au cours d'une étude des modes de déformation du béryllium, on a examiné en microscopie électronique des lames minces prélevées dans des éprouvettes maclées. Les éprouvettes utilisées étaient des cubes d'environ 10 mm d'arête découpés dans des monocristaux de béryllium de pureté 99,95 % et orientés de telle sorte qu'une face était parallèle au plan (0001). Par compression parallèle à cette face, on a formé de nombreuses macles $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$: on a ensuite découpé par électro-érosion des lames d'environ 0,8 mm d'épaisseur qui ont été amincies par une méthode décrite antérieurement [1] et examinées sur un microscope Siemens Elmiskop I muni d'un porte échantillon orientable.

Alors que la matrice présente l'aspect habituel des lames minces de béryllium où l'on trouve presque uniquement des dislocations $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ [1], on observe dans les macles de nombreuses fautes d'empilement et des dislocations de vecteur de Burgers hors du plan de base.

Les fautes se présentent sous forme de boucles isolées, de rubans ou de configurations plus complexes (*fig.* 1). Les rubans résultent de l'intersection par la lame de boucles de grande taille et les autres configurations peuvent s'expliquer par l'interaction de boucles avec des dislocations glissiles ou avec d'autres boucles dont le vecteur de Burgers est différent.

Les fautes sont situées dans le plan de base du réseau maclé. En effet dans des lames inclinées sur le plan de base les franges observées sont parallèles à la trace de ce plan alors que dans des lames parallèles au plan de base les fautes présentent un contraste uniforme (*fig.* 2).

Lorsqu'il n'y a pas eu réaction avec d'autres dislocations, chaque faute est bordée par une seule dislocation imparfaite. On en a déterminé le vecteur de Burgers par la méthode classique [2]; il est du type $1/3 \langle 20\bar{2}3 \rangle$. Ces dislocations imparfaites sont donc sessiles puisque leur vecteur de Burgers est hors du plan de faute. Les fautes d'empilement sont réparties de façon hétérogène dans la macle, et sont souvent groupées en couches denses parallèles aux joints de macle (*fig.* 3).

Les dislocations de vecteur de Burgers hors du plan de base, fort rares dans la matrice, sont nombreuses dans la macle (*fig.* 4). Elles ont princi-

palement [0001] pour vecteur de Burgers. Certaines ont pour vecteur de Burgers 1/3 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ mais elles résultent généralement du produit de la réaction entre des dislocations [0001] et des dislocations glissiles 1/3 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

En conclusion, on a mis en évidence, exclusivement dans les macles des fautes d'empilement situées dans le plan (0001); le vecteur de Burgers de la dislocation imparfaite associée est 1/6 $\langle 20\bar{2}3 \rangle$. Les fautes de ce type ont probablement l'énergie la plus faible car elles n'impliquent qu'une seule violation des relations entre seconds voisins [3]. Ces fautes sessiles ne pouvant provenir de la dissociation de dislocations, il est vraisemblable qu'elles ont été formées par condensation de défauts ponctuels. Ceux-ci peuvent avoir été produits par l'intersection de dislocations glissiles de la macle et de la forêt de dislocations de vecteur de Burgers hors du plan de base. Ils se condenseraient alors en boucles de fautes identiques à celles observées par Berghezan et coll. dans le cas de l'écrouissage du zinc [4]. Des études sont en cours pour déterminer si les fautes sont effectivement formées par un processus de ce type ou si elles sont liées plus directement au mécanisme de maclage.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Fautes d'empilement. Plan de la lame entre $(11\bar{2}4)$ et $(11\bar{2}6)$.

Fig. 2. — Fautes d'empilement. Plan de la lame $(000\bar{1})$.

Fig. 3. — Bande de fautes d'empilement près d'un joint. Plan de la lame entre $(11\bar{2}4)$ et $(11\bar{2}6)$.

Fig. 4. — Dislocations de vecteur de Burgers hors du plan de base. Plan de la lame $(10\bar{1}0)$. Plan réflecteur 0002.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

[1] J. ANTOLIN, J.-P. POIRIER et J.-M. DUPOUY, Rapport C. E. A. R 2789, 1965.
[2] A. HOWIE et M. J. WHELAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 267, 1962, p. 206.
[3] F. C. FRANK et J. F. NICHOLAS, *Phil. Mag.*, 44, 1958, p. 1213.
[4] A. BERGHEZAN, A. FOURDEUX et S. AMELINCKX, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 464.

(*Centre d'Études nucléaires, Saclay, Essonne.*)

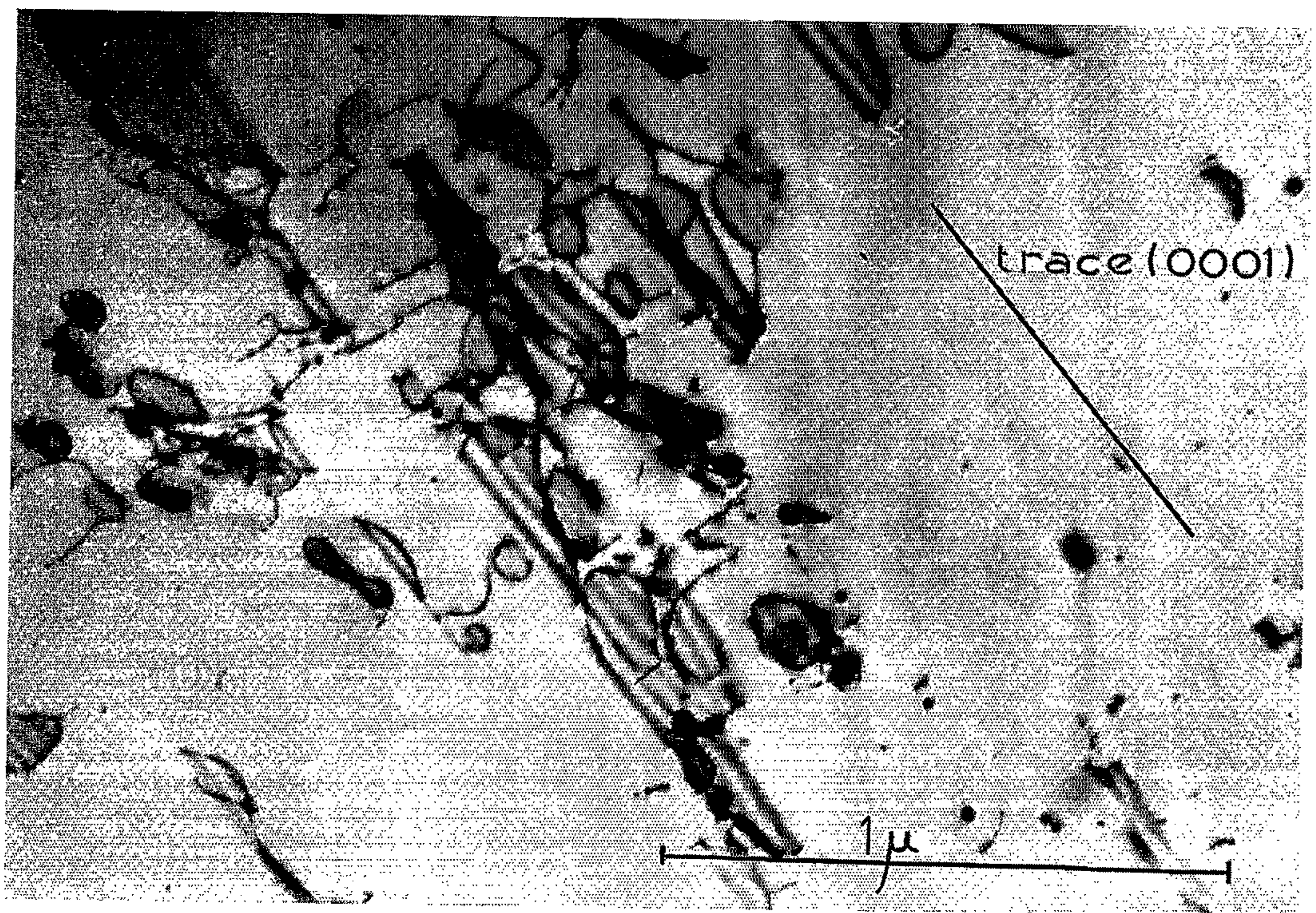


Fig. 1.

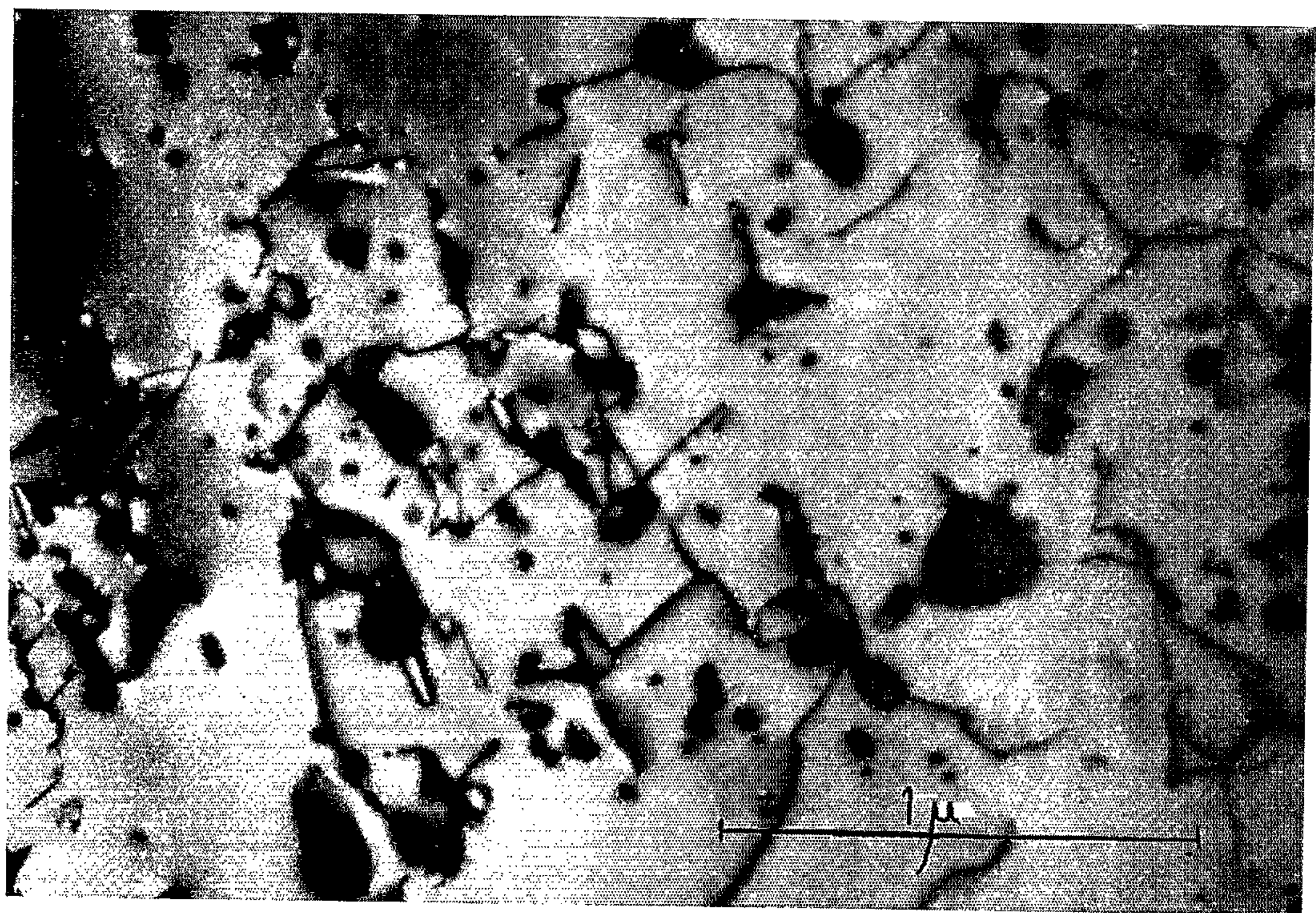


Fig. 2.

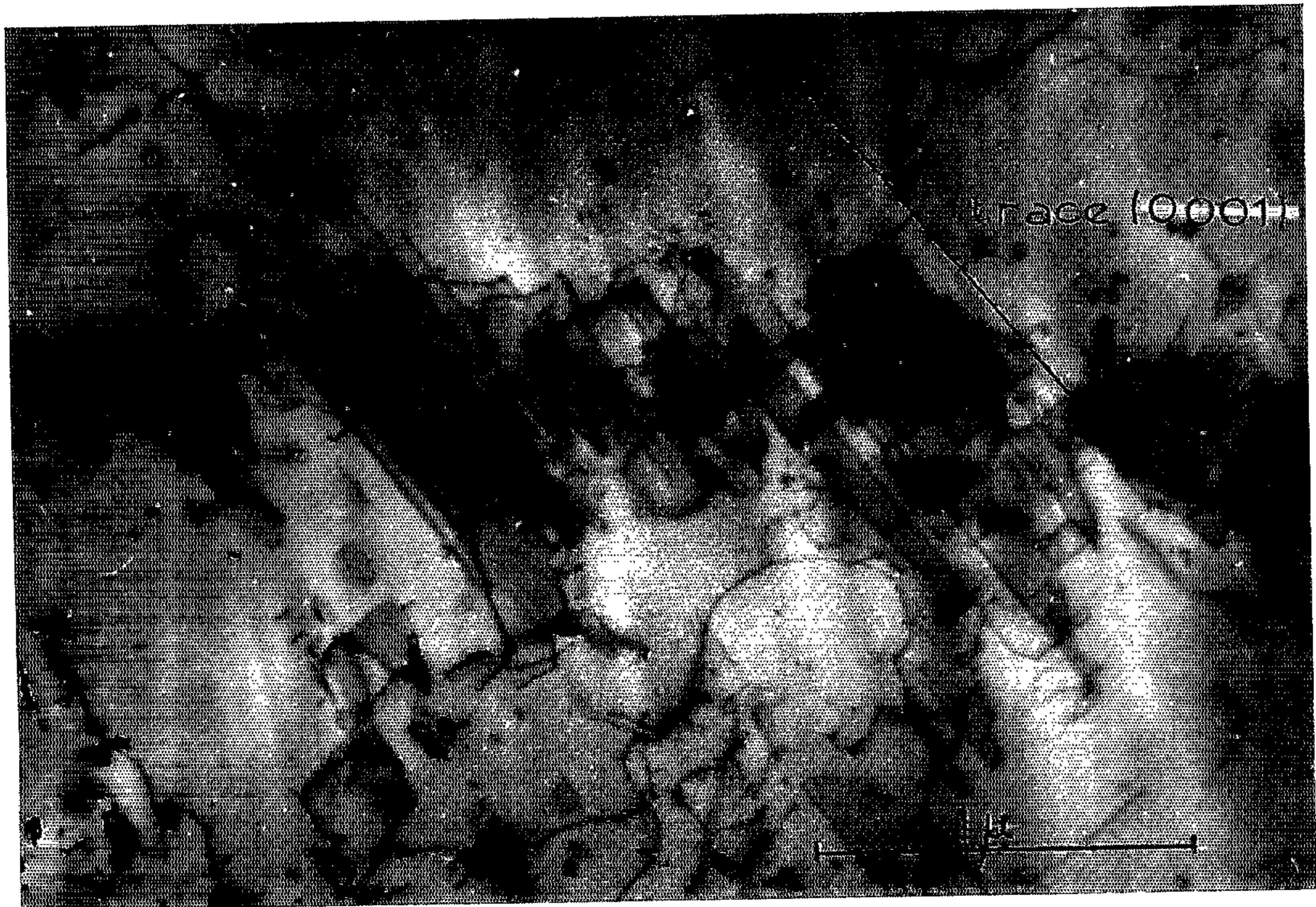


Fig. 3.

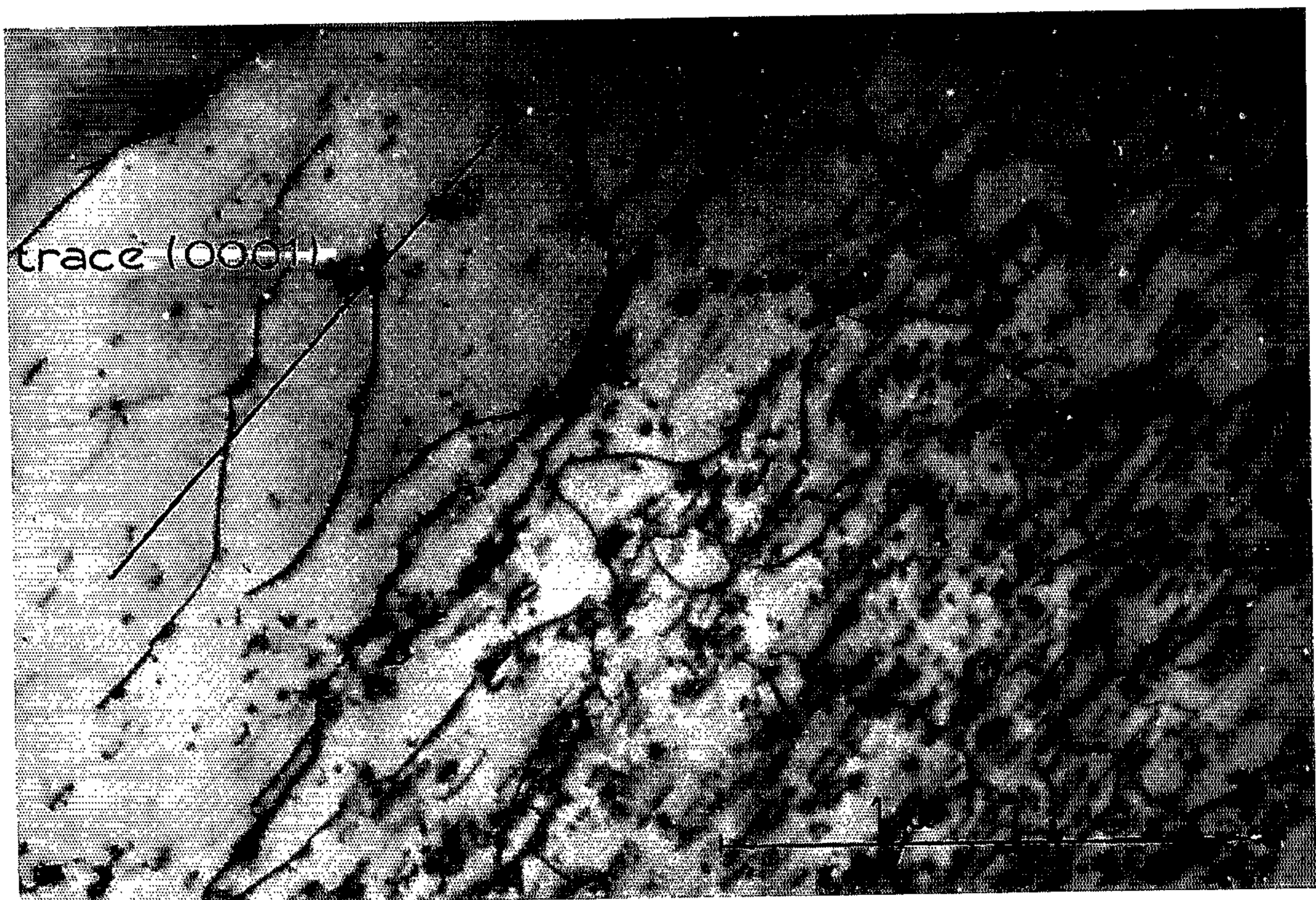


Fig. 4.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Obtention de dérivés aminés réticulés de l'alcool polyvinylique au moyen d'une bis-époxyamine. Étude cinétique et propriétés d'échange anionique.* Note (*) de MM. **Claude-M. Bruneau** et **Jean-Marie Hector**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude cinétique de l'action de la N-méthyl-bis-époxypropylamine sur un alcool polyvinylique sodé, ainsi que la détermination des caractéristiques d'échange anionique des produits obtenus ont été effectuées et comparées à celles des dérivés cellulosiques et amylosiques obtenus dans des conditions similaires.

L'action d'une bis-époxyamine telle que la N-méthyl-bis-époxypropylamine sur l'alcali-cellulose d'une part [(1), (2)] et sur une alcali-amylose d'autre part (3) conduit à des résines aminées douées de propriétés d'échange anionique intéressantes. L'étude conjointe de ces propriétés et de la cinétique de l'action de la bis-époxyamine sur ces polymères d'origine naturelle permet de préciser la nature structurale du réseau ainsi élaboré. La cellulose et l'amylose ayant des conformations de chaîne différentes par suite de l'union α ou β des motifs glucopyranose, se distinguent nettement par leurs propriétés physiques, notamment par leurs caractères de solubilité. La solubilité dans l'eau de l'amylose a été mise à profit lors de la préparation de l'amylose et de la purification de l'amylose aminée réticulée (3).

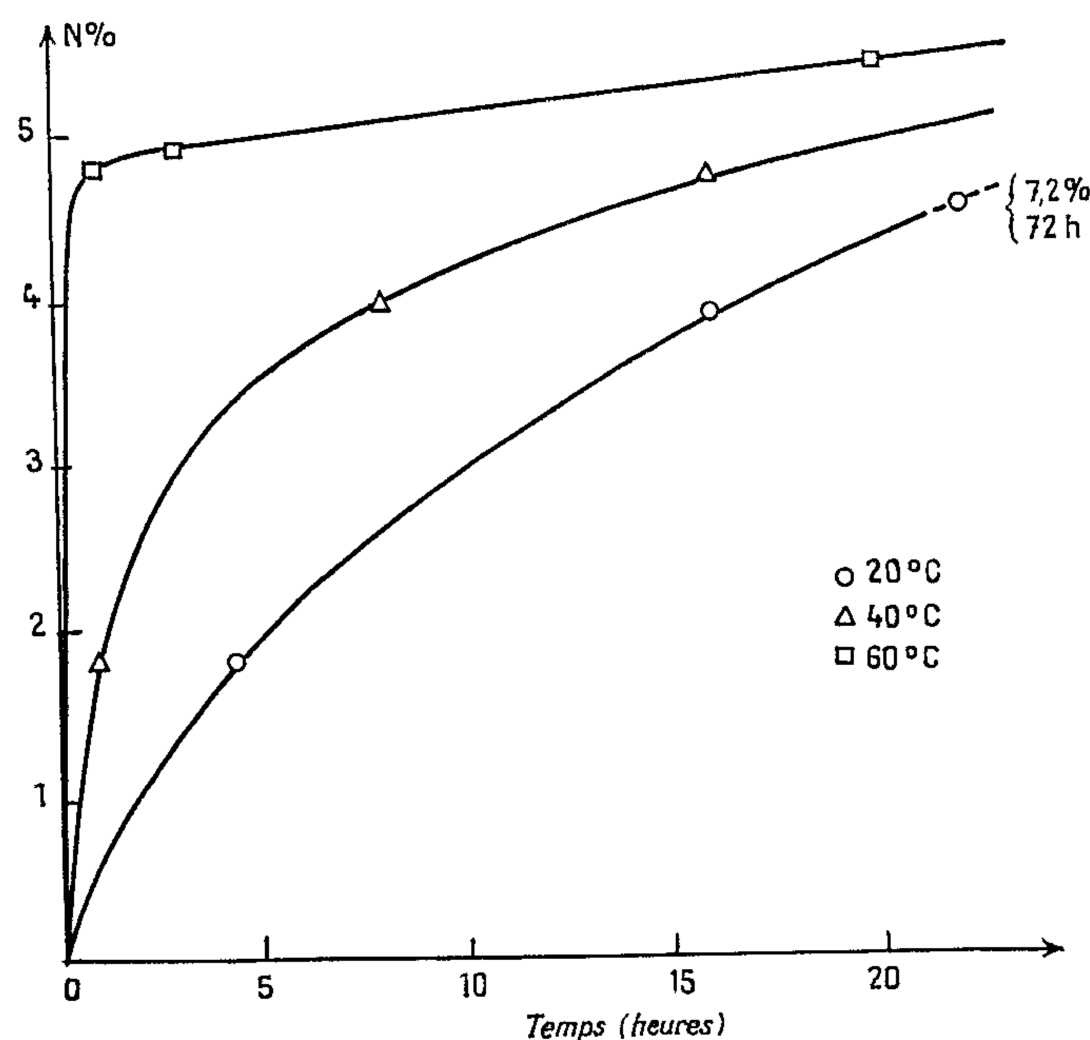
Afin de confirmer et de généraliser nos résultats antérieurs, nous avons cru opportun de poursuivre notre étude sur un polymère également hydroxylé soluble et de structure linéaire connue : l'alcool polyvinylique. Nous avons utilisé un produit du commerce (4/20 P, Rhône-Poulenc), de degré de polymérisation moyen en nombre de l'ordre de 280, que nous avons purifié par reprécipitation au méthanol, à partir d'une solution à 5 %.

Afin de rendre les résultats comparables à ceux obtenus à partir de l'alcali-cellulose et de l'alcali-amylose, nous avons préparé un alcool polyvinylique sodé de concentration en soude similaire. L'alcool polyvinylique sodé est additionné de bis-époxyamine à raison de 2 g par gramme d'alcool polyvinylique, puis abandonné dans une enceinte à température réglable (20 à 60°C) pendant un temps variable suivant les expériences (1 à 20 h).

Les produits de la réaction sont abondamment lavés (500 ml d'eau distillée à 70°C) plusieurs fois jusqu'à ce que les eaux de lavage présentent un pH identique à celui de l'eau distillée et ne contiennent plus aucune trace de polymère soluble. Ils sont ensuite lavés à l'alcool éthylique et séchés pendant 2 h à 80°C. La couleur des produits varie du jaune clair pour les échantillons obtenus à 20°C au brun jaunâtre plus ou moins foncé pour ceux obtenus à température de l'ordre et supérieur à 40°C. Ils ont un aspect pulvérulent et gonflent beaucoup plus en milieu aqueux que les dérivés aminés de l'amylose.

Étude cinétique. — Les taux d'azote fixé, déterminés par la méthode dite du micro-Dumas sont représentés sur la figure ci-dessous, en fonction de la durée de réaction, aux températures considérées.

Les courbes isothermes montrent que malgré l'utilisation d'une concentration en bis-époxyamine 2,5 fois moindre que celle employée dans le cas des dérivés cellulosiques et amylosiques, le taux d'azote fixé est de 1 % environ supérieur. Il montre une tendance beaucoup moins marquée à la



Variation du taux d'azote en fonction de la durée de réaction pour différentes températures.

décroissance en fonction du temps et de la température de réaction. c'est ainsi qu'un taux d'azote de 7,2 % peut être atteint à 20°C après 72 h de réaction.

Propriétés d'échange anionique. — Les capacités et les sélectivités ont été déterminées selon les techniques décrites antérieurement ([2]). Comme les dérivés correspondants de la cellulose et de l'amylose, les résines obtenues sont des échangeurs de basicité moyenne (pH de neutralisation de la suspension en équilibre avec une solution normale de chlorure de potassium égale à 4,5) et présentent une bonne stabilité de leur capacité au cours des cycles d'échange. Leur capacité s'éloigne également de la capacité théorique à mesure que les échantillons ont été obtenus à des températures plus élevées ou pendant des durées de réaction plus longues. Par contre la sélectivité vis-à-vis des ions chlorure et nitrate n'est plus constante et tend à diminuer avec l'augmentation de la force ionique,

l'ion nitrate restant toutefois le plus absorbé. La différence d'affinité entre l'ion chlorure monovalent et l'ion sulfate bivalent diminue également avec l'augmentation de concentration, mais beaucoup moins rapidement à force ionique constante, en fonction des valeurs élevées du degré de substitution.

L'ensemble de ces résultats conduit à penser que les résines échangeuses obtenues possèdent un réseau tridimensionnel beaucoup plus homogène que celui des dérivés aminés de la cellulose et de l'amylose, en raison vraisemblablement d'une plus grande facilité d'accès du réactif vers les groupes hydroxyle. Le degré de substitution de ces groupements (64 %) est en effet supérieur à celui des dérivés cellulosiques et amylosiques préparés dans des conditions similaires (respectivement 33 et 52 %).

Il semble donc, que l'emploi de l'alcool polyvinylique comme base d'un réseau tridimensionnel aminé puisse conduire à l'élaboration d'échangeurs anioniques de capacité et de sélectivité accrues, notamment par réaction, dans des conditions optimales, de bis-époxydiamines aliphatiques de longueur de chaîne variable.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) C. M. Bruneau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2413.

(2) C. M. Bruneau et J. R. Prigent, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1965.

(3) C. M. Bruneau et P. Cognard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1265.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris,
10, *rue Vauquelin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur le rôle des extrémités des chaînes dans la syncristallisation des polyoxyéthylènes.* Note (*) de MM. **Bernard Gilg**, **Pierre Spegt** et **Antoine Skoulios**, transmise par Adolphe Pacault.

Dans une étude récente de la structure des polyoxyéthylènes cristallisés en masse, nous avons pu montrer que non seulement les chaînes macromoléculaires sont, suivant leur longueur, complètement étirées ou plusieurs fois repliées sur elles-mêmes, mais encore que leur nombre

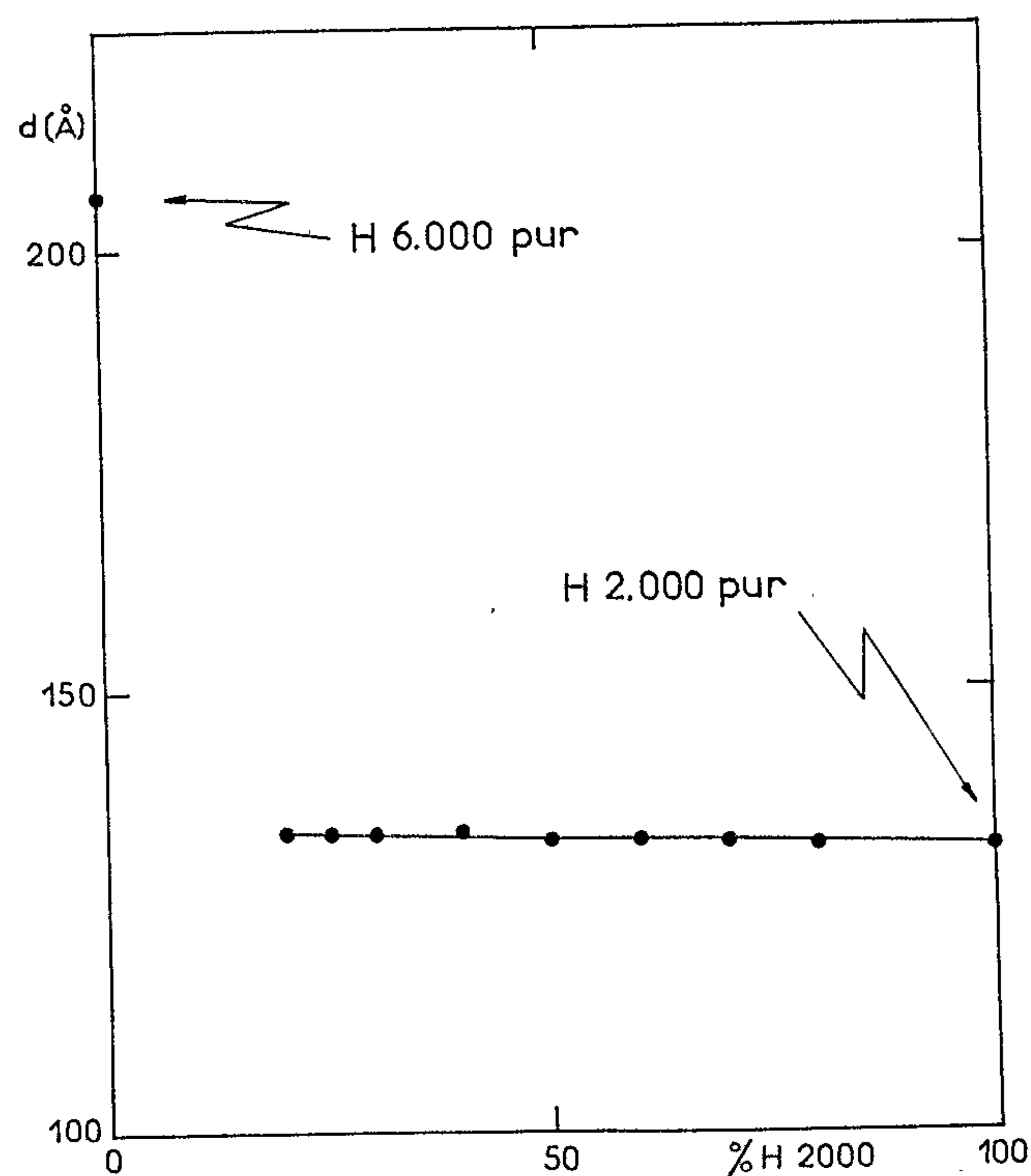


Fig. 1.

de repliements est entier [(1), (2)]. Une telle organisation met l'accent sur l'importance que peut avoir, sur la structure globale du système la localisation exclusive des extrémités des chaînes en dehors de lamelles cristallines. Elle soulève corrélativement le problème de la syncristallisation de chaînes de longueurs différentes, laissant prévoir que cette syncristallisation ne devrait avoir lieu que dans la mesure où les extrémités conservent la possibilité de demeurer à l'extérieur des lamelles.

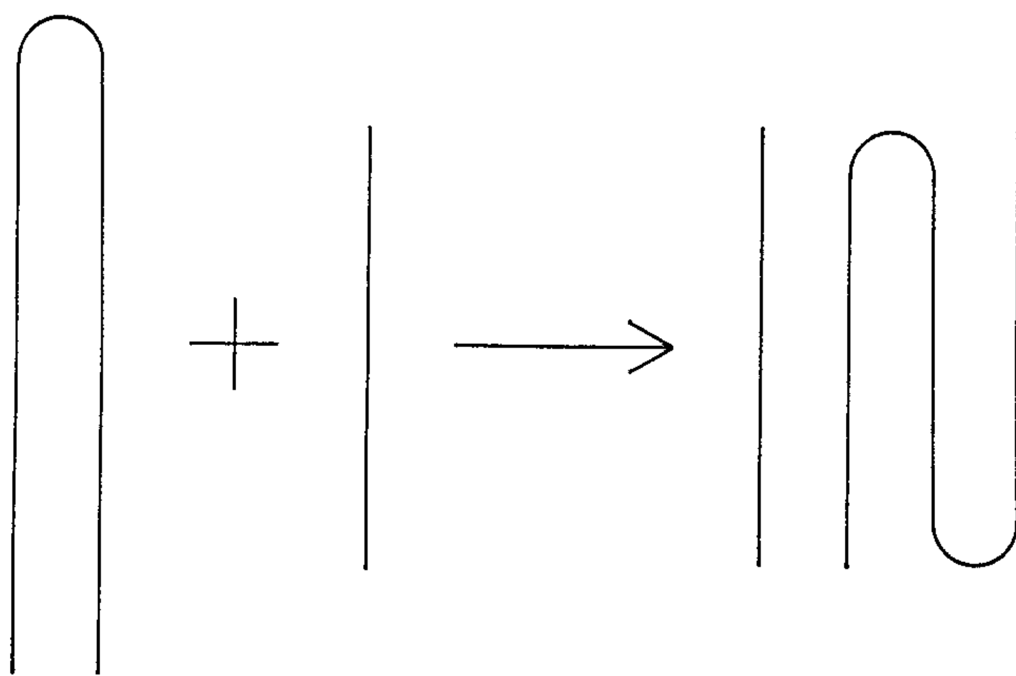
Pour vérifier le bien-fondé de cette prévision, nous avons entrepris l'étude de plusieurs mélanges de polyoxyéthylènes de masses moléculaires

différentes. Dans la présente Note, nous exposons quelques résultats préliminaires, en examinant principalement le mélange de deux polymères : H 2000 et H 6000 ([3]). A 25°C, le polymère H 2000 se présente sous forme de lamelles de 132 Å d'épaisseur, dans lesquelles les chaînes sont complètement étirées; quant au polymère H 6000, ses chaînes sont repliées une fois sur elles-mêmes dans des lamelles de 206 Å ([4]). Pour homogénéiser les divers échantillons nous les avons soumis à l'état fondu (85°C) pendant 15 mn à une agitation vigoureuse; nous les avons ensuite cristallisés par trempe rapide à 25°C. Leur examen par la technique de diffraction de rayons X aux petits angles de Bragg nous a permis de déterminer directement le paramètre d de leur structure lamellaire en fonction de la concentration du mélange (*fig.* 1).

Lorsque la teneur en H 2000 est inférieure à 20 % la structure des systèmes est complexe; nous y reviendrons dans une Note ultérieure. Pour des teneurs variant de 20 à 100 %, les diagrammes de diffraction contiennent dans leur région centrale une série de raies fines et équidistantes; les deux polymères syncristallisent par conséquent dans une structure lamellaire unique. De plus, la position des raies de diffraction indique une périodicité de 132-134 Å, indépendante de la concentration du mélange.

Ce résultat est intéressant car il montre que le polymère H 2000, dont les chaînes sont les plus courtes, impose aux lamelles du mélange l'épaisseur de ses lamelles propres. Les chaînes du polymère H 6000, repliées une fois sur elles-mêmes à l'état pur, adoptent dans le mélange un pli supplémentaire, la longueur des segments linéaires compris entre deux plis successifs étant déterminée par celle des chaînes du polymère H 2000.

Il est à noter que la longueur de la chaîne du polymère H 6080 est exactement le triple de celle du polymère H 2000; c'est la raison pour laquelle les lamelles du mélange conservent la même épaisseur, quelle que soit la concentration du mélange. Dans le cas plus général où la



longueur de la chaîne la plus longue n'est pas un multiple entier de la longueur de la chaîne la plus courte, il y a encore syncristallisation mais celle-ci semble être accompagnée de l'apparition de polymère amorphe et se traduit par une légère variation avec la teneur du mélange de l'espacement déterminé par diffraction des rayons X. C'est ce que nous avons observé pour des mélanges binaires du polymère H 2000 avec les polymères H 10000 ([2]) et H 28000 ([5]); cet aspect plus général de la syncristallisation sera traité en détail dans un prochain Mémoire.

Les extrémités des chaînes, et par conséquent leur longueur, jouant un rôle important dans la syncristallisation de deux polymères de masse moléculaire différente, on peut se demander s'il n'en est pas de même

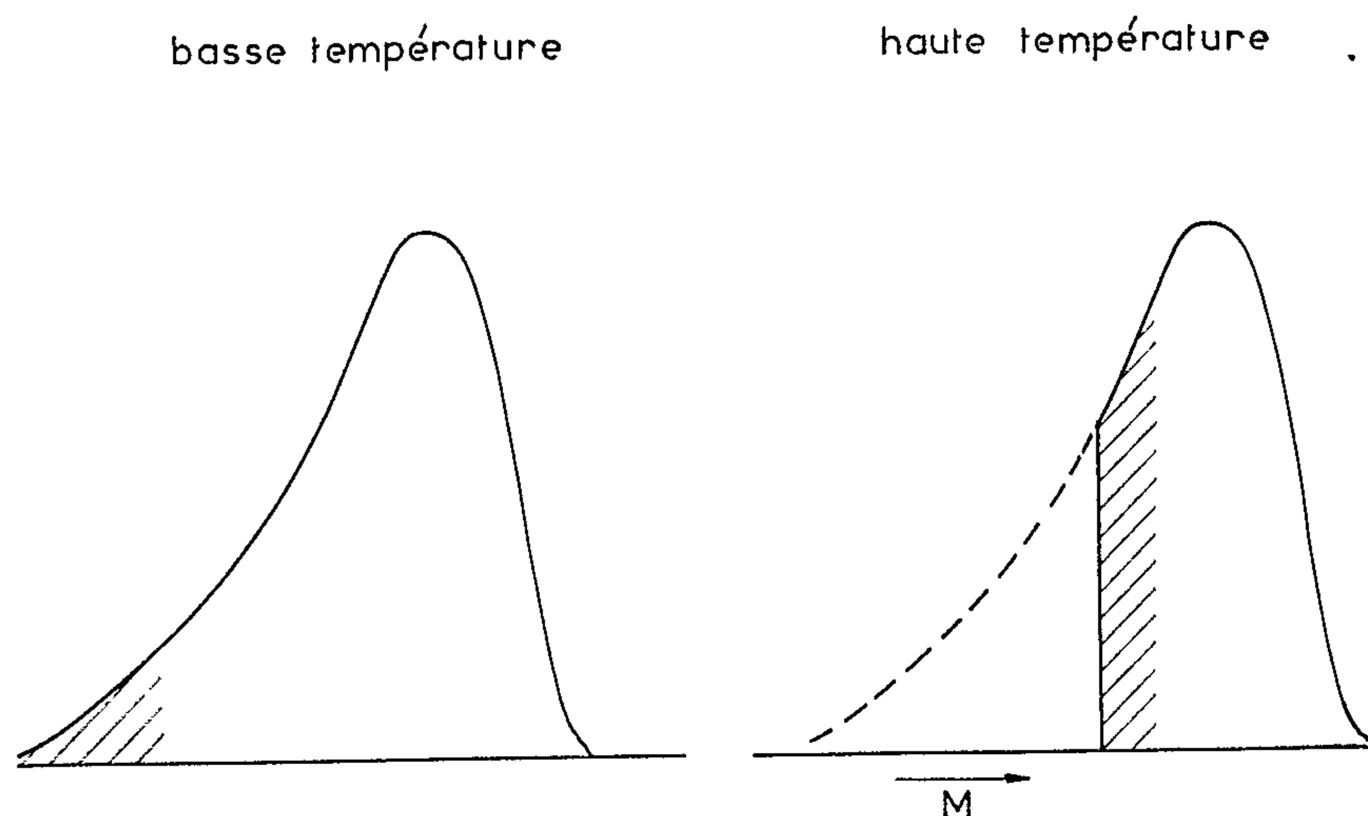


Fig. 2.

dans la cristallisation d'un polymère pur. On sait, en effet, que tout polymère comprend des chaînes macromoléculaires de longueurs différentes; on pourrait alors envisager sa cristallisation comme une syncristallisation complexe. L'épaisseur des lamelles qui, nous le savons, varie avec la masse moléculaire et la température de cristallisation serait alors déterminée par des considérations et des lois analogues à celles que nous venons de mettre en évidence pour les mélanges binaires.

Pour illustrer cette image de la cristallisation, on peut par exemple, et de façon très schématique, considérer un polymère comme un mélange fictif de deux fractions, l'une d'elles étant formée des chaînes les plus courtes (zone hachurée, *fig.* 2, *gauche*). C'est cette fraction qu'imposera à l'ensemble du polymère l'épaisseur de ses lamelles cristallines. Lorsque la température de cristallisation s'élève, les chaînes les plus courtes restent à l'état fondu, de sorte que la fraction qui détermine l'épaisseur des lamelles est composée de molécules plus longues (*fig.* 2, *droite*); on comprend

ainsi la tendance générale des polymères à cristalliser dans des lamelles d'autant plus épaisses que la température est élevée. Pour rendre compte cependant de tous les phénomènes observés lors de la cristallisation des polymères, et notamment de la variation discontinue de l'épaisseur des lamelles dans un polymère de masse moléculaire relativement basse [2], on est obligé de faire appel à un schéma plus élaboré, dans lequel interviendrait non seulement le rôle de la fraction des chaînes les plus courtes, mais également celui de toutes les autres fractions du polymère.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(¹) J. P. Arlie, P. Spegt et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 436.

(²) J. P. Arlie, P. Spegt et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5774.

(³) Le sigle utilisé dans la dénomination des polyoxyéthylènes est d'origine commerciale. La lettre H indique la provenance (Établissements Hoechst, Francfort), tandis que le nombre reflète à peu près la masse moyenne en nombre de l'échantillon.

(⁴) J. P. Arlie, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1965.

(⁵) J. P. Arlie et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2570.

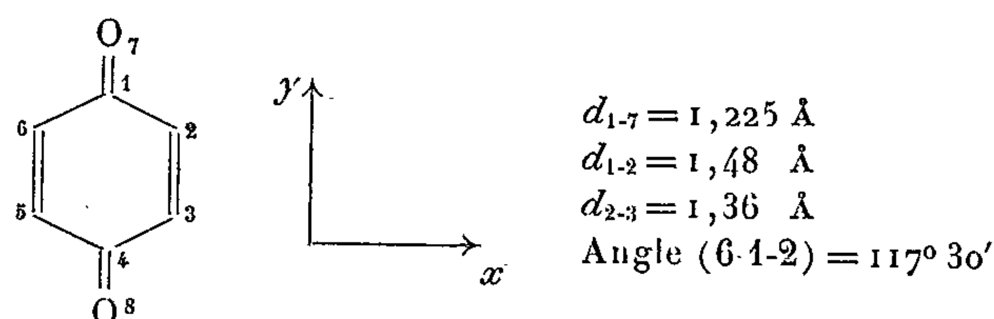
(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude du spectre électronique de la p-benzoquinone par la méthode de Pariser-Parr-Pople, compte tenu de l'interaction des configurations monoexcitées.* Note (*) de MM. **Claude Leibovici** et **Jean Deschamps**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les variations d'énergie des deux premières transitions du spectre de la *p*-benzoquinone sont examinées en fonction de la valeur choisie pour le paramètre de « cœur » relatif aux liaisons carbonyle de la molécule. Cette étude conduit à admettre pour ce dernier la valeur — 2,36 eV afin de se rapprocher de la valeur expérimentale de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ la plus intense.

Dans le cadre de travaux entrepris sur des composés à structure *p*-quinonique, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique des transitions électroniques des *p*-quinones.

La *p*-benzoquinone a été prise comme molécule de référence et, pour ce composé, nous avons adopté la géométrie suivante :



[pour longueur de la liaison 2-3, nous avons utilisé une valeur différente de celle proposée par les cristallographes (1,32 Å) pour rendre compte de l'effet dû à la conjugaison du système des électrons π de la molécule].

Pour les divers atomes et liaisons C-C, les paramètres utilisés sont :

$$I_0(C) = 11,22\ \text{eV},\quad A_0(C) = 0,69\ \text{eV},\quad Z_0(C) = 3,25;$$
$$I_0(O) = 17,17\ \text{eV},\quad A_0(O) = 2,87\ \text{eV},\quad Z_0(O) = 4,55;$$
$$\beta_{1\text{-}2}^{\text{cœur}} = -1,57\ \text{eV},\quad \beta_{2\text{-}3}^{\text{cœur}} = -2,85\ \text{eV}.$$

Les calculs ont été effectués, au Centre de Mécanique ondulatoire appliquée, par la méthode de Pariser-Parr-Pople [(1), (2)], avec une correction systématique des charges effectives de Slater et des grandeurs qui en dépendent (3) à l'aide d'un programme de calcul mis à notre disposition par MM. G. Bessis et O. Chalvet. Il a été tenu compte de l'interaction de toutes les configurations monoexcitées.

Nous avons étudié, pour la *p*-benzoquinone, les variations d'énergie des deux premières transitions ${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$ et ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$ en fonction de la valeur choisie pour le paramètre $\beta_{C=O}^{\text{cœur}}$; les résultats ainsi obtenus sont (en eV) :

$\beta_{C=O}^{\text{cœur}}$.	$\Delta E_1\ ({}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g)$.	$\Delta E_2\ ({}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g)$.
—2,25	4,413	4,948
—2,50	4,567	5,197
—2,75	4,714	5,399
—3,00	4,854	5,588

Le spectre expérimental de la *p*-benzoquinone ([4]) présente trois bandes d'absorption situées à 2,828 eV ($\varepsilon_{max} = 23$), 4,281 eV ($\varepsilon_{max} = 340$) et 5,068 eV ($\varepsilon_{max} = 23\,700$); nous n'aborderons pas le problème du calcul de la transition de plus faible énergie dont le caractère $n \rightarrow \pi^*$ est bien connu ([5]).

Pour obtenir un résultat proche de la valeur expérimentale 5,068 eV correspondant à la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$, nous sommes conduits à admettre, par intrapolation de la courbe $\Delta E_2 = f(\beta_{C=O}^{cœur})$ la valeur de $-2,36$ eV pour ce paramètre, nettement inférieure à celles généralement utilisées pour des calculs de ce type [([6]), ([7]), ([8])], mais cependant assez proche de celles adoptées par quelques auteurs pour des études de composés carbonylés conjugués [([9]), ([10])] et très voisine de celle déterminée par Ohno de façon semi-théorique ([11]) par la liaison carbonyle.

Utilisant cette valeur, nous obtenons en effet par le même procédé de calcul $\Delta E_2 = 5,052$ eV, résultat très proche du résultat expérimental, et $\Delta E_1 = 4,482$ eV. Cette dernière valeur étant très voisine de l'énergie de la transition expérimentale située à 4,281 eV, nos résultats semblent confirmer le caractère $\pi \rightarrow \pi^*$ de la première bande relativement intense du spectre de la *p*-benzoquinone, bien que la transition ${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$ soit théoriquement interdite.

Nous rejoignons ainsi les conclusions auxquelles avaient abouti précédemment d'autres auteurs, tant sur le plan théorique avec parfois des méthodes différentes [([6]), ([8]), ([12]), ([13]), ([14])] que sur le plan expérimental à la suite d'études du déplacement des bandes du spectre électronique de la *p*-benzoquinone par effet de solvant [([15]), ([16])].

Le tableau suivant permet de comparer les résultats théoriques obtenus par les différents auteurs.

Auteur.	Transition ${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$ (eV).	Transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$. (eV).
Kon ([10])	–	6,08
Sidman ([6])	5,7	6,3
Anno et coll. ([13])	5,360	6,003
Anno et coll. ([14])	4,904	4,898
Anno et coll. ([14])	5,235	5,230
Julg et coll. ([12])	3,71	4,93
Présent travail	4,482	5,052
Expérimental ([4])	4,281	5,068

On peut voir que la valeur adoptée pour le paramètre $\beta_{C=O}^{cœur}$ permet, dans l'application de la méthode de Pariser-Parr-Pople avec interaction des configurations monoexcitées, de se rapprocher de façon satisfaisante des valeurs expérimentales relatives aux deux transitions.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
([2]) J. A. Pople, *Trans. Far. Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
([3]) G. Leroy, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1270.

(4) B. POQUET, *Thèse de 3e cycle*, Bordeaux, 1958.
(5) H. L. MC MURRY, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 231 et 241.
(6) J. W. SIDMAN, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 429.
(7) S. BESNAINOU, *Thèse*, Paris, 1959.
(8) P. E. STEVENSON, *J. Mol. Spectr.*, 17, 1965, p. 58.
(9) B. J. MC CLELLAND, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1951, p. 2073.
(10) H. KON, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 1955, p. 275.
(11) K. OHNO, *Theor. Chim. Acta*, 2, 1964, p. 219.
(12) A. JULG, J. C. BERY et M. BONNET, *Tétrahedron*, 20, 1964, p. 2237.
(13) T. ANNO, I. MATUBARA et A. SADO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 1957, p. 168.
(14) T. ANNO, I. MATUBARA et A. SADO, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 967.
(15) L. E. ORGEL, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 1172.
(16) H. MC CONNELL, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 700.

(Laboratoire de Chimie structurale du Collège Scientifique Universitaire de Pau, Basses-Pyrénées.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Contribution à l'étude des molybdates hydratés de zinc, cobalt et nickel.* Note (*) de M. **Henri Pezerat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les différents composés susceptibles de se former lors des préparations en milieu aqueux des molybdates de zinc, cobalt et nickel sont répertoriés. Leur domaine de précipitation dans les réactions de double décomposition est précisé en fonction de la quantité de base alcaline présente.

Les recherches sur les molybdates hydratés de zinc, cobalt et nickel [(1), (2), (3)] n'ont pas réussi, jusqu'à maintenant, à mettre clairement en évidence leurs conditions d'obtention et leur nature chimique. C'est à résoudre le premier de ces problèmes que se consacre la présente Note.

Nous considérerons ces composés avant tout comme des édifices structuraux d'un type déterminé. Ils peuvent se regrouper en trois phases principales et trois phases secondaires, caractérisées chacune par un type de diagramme de diffraction des rayons X. Les critères utilisés seront donc des critères cristallographiques, et les différentes phases solides étudiées seront désignées par des symboles comme φ_a, φ_b, ..., φ_n, ...

A une phase φ_n donnée correspond un certain nombre de composés isomorphes, le métal divalent, M, pouvant y être indifféremment (sauf cas particuliers), le zinc, le cobalt ou le nickel. De plus, certaines phases contiennent des cations alcalins A, ceux-ci pouvant être NH_4, K ou Na.

Nous avons, en effet, inclus dans le cadre de cette étude des composés qui, chimiquement, peuvent être considérés comme des sels alcalins d'acides métallomolybdiques.

Le principal mode d'obtention de ces phases met en jeu les réactions de double décomposition en solution, entre un molybdate alcalin et un sel soluble du métal M. Les réactions sont conduites en partant de solutions moyennement concentrées, à l'ébullition, avec un temps de chauffage de l'ordre de 10 mn et un rapport molaire de départ du molybdène et du métal M égal à l'unité.

Nous avons également utilisé les réactions en milieu aqueux entre l'anhydride molybdique et l'oxyde ZnO, ou l'un des hydroxydes $Co(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$. En général, ce mode opératoire ne permet pas d'obtenir des phases pures, mais des mélanges. Il a cependant l'intérêt de permettre un classement simple entre les phases obtenues dans les réactions de double décomposition, certaines contenant des alcalins et d'autres qu'on retrouve dans les deux modes opératoires n'en contenant pas.

Des Notes ultérieures donneront le résultat des études sur chacune des phases obtenues. Signalons cependant que plusieurs des composés sont de type lacunaire et, qu'en conséquence, nous ne donnerons ici que leur formule « idéale ».

Chimiquement, les trois phases principales peuvent être caractérisées de la façon suivante :

— les phases φ_c sont les monohydrates des molybdates de Zn, Co et Ni, de formule « idéale » $MMoO_4, H_2O$;

— les phases φ_x sont des métallomolybdates acides et hydratés d'alcalins, de formule « idéale » : $HAM_2Mo_2O_9, H_2O$;

— les phases φ_y sont des métallomolybdates hydratés d'ammonium et de potassium, de formule « idéale » : $A_{(2-x)}(H_3O)_xM_2Mo_2O_9$.

Parmi les phases secondaires, nous ne retiendrons que les trois plus fréquentes :

— les paramétallomolybdates d'ammonium et de potassium hydratés (phase φ_a), de formule $(NH_4)_4H_6Mo_6MO_{24}, 5H_2O$;

— les oxydes zincomolybdiques hydratés, riches en zinc (phase φ_b) dont la structure est très proche de celle des phases φ_y;

— les oxyhydroxydes zincomolybdiques riches en zinc (phases φ_d) de formule voisine de $Zn_3Mo_2O_8(OH)_2$.

Dans les réactions de double décomposition, nous avons principalement étudié l'influence de la quantité de base AOH associée au départ à MoO_3. Nous désignerons ce paramètre par la lettre ρ et nous le définirons comme le rapport, en équivalents, de la quantité de base présente à la quantité stœchiométrique relative à la formule MoO_4A_2.

En fonction de ce paramètre ρ, les domaines de précipitation des diverses phases sont les suivants :

1. Réactions en milieu ammoniacal :

1° *Cas du zinc :*

Précipitation de la phase φ_c pour $0,4 < \rho < 0,6$,
» » » φ_y » $0,6 < \rho < 4,2$.

2° *Cas du cobalt :*

Précipitation de la phase φ_c pour $0,4 < \rho < 1,1$,
Coprécipitation des phases φ_c et φ_x » $1,1 < \rho < 1,4$,
Précipitation de la phase φ_y » $1,4 < \rho < 5,0$.

3° *Cas du nickel :*

Précipitation de la phase φ_c pour $0,6 < \rho < 1,7$,
» » » φ_y » $1,7 < \rho < 3,0$.

2. Réactions en milieu potassique :

1° *Cas du zinc :*

Précipitation de la phase φ_x pour $0,7 < \rho < 1,4$,
» » » φ_y » $1,4 < \rho < 1,6$.

2° *Cas du cobalt :*

Précipitation de la phase φ_c pour $0,7 < \rho < 1,0$,
» » » φ_x » $1,0 < \rho < 1,5$.

3° *Cas du nickel :*

Coprécipitation des phases φ_c et φ_x pour $0,7 < \rho < 1,1$.

3. Réactions en milieu sodique :

1° *Cas du zinc :*

Précipitation de la phase φ_c pour $0,6 < \rho < 1,0$,
» » » φ_x » $1,0 < \rho < 1,6$,
» » » φ_b » $1,6 < \rho < 1,9$.

2° *Cas du cobalt :*

Précipitation de la phase φ_c pour $0,6 < \rho < 1,0$,
Coprécipitation des phases φ_c et φ_x » $1,0 < \rho < 1,4$.

3° *Cas du nickel :*

Précipitation de la phase φ_c pour $0,6 < \rho < 1,2$,
Coprécipitation des phases φ_c et φ_x » $1,2 < \rho < 1,4$.

Les valeurs indiquées ci-dessus pour les bornes des domaines de précipitation, ne sont qu'approchées. Elles peuvent, bien que dans une faible mesure, varier en fonction des autres conditions opératoires.

Les bornes internes [pour un couple (M-A) donné], ne définissent pas un brusque changement de la nature des phases. Elles sont toujours significatives d'un étroit domaine de coprécipitation.

Au-delà des bornes supérieures, on obtient, dans le cas du nickel et du cobalt, un précipité d'hydroxyde $M(OH)_2$, très divisé. Dans les diagrammes de poudre, seules apparaissent des bandes (*hk*), ce qui montre que nous obtenons alors des particules plates, très minces, dont la croissance est sans doute bloquée par des anions molybdates. En général, la précipitation de ces hydroxydes — difficilement décelables — commence avant les valeurs indiquées comme bornes supérieures. Elle est sans doute à la source d'erreurs dans la caractérisation chimique des phases φ_x [2]. Dans le cas du zinc, en milieux sodique et potassique, c'est l'oxyde ZnO qui précipite pour les valeurs de ρ supérieures à celles des bornes supérieures.

Dans le cas des molybdates de zinc précipitant en milieu sodique, certains résultats publiés antérieurement [3], avançant l'existence de toute une série de molybdates « acides » ou « basiques », ne peuvent être retenus, les modes opératoires utilisés par les auteurs de ces travaux conduisant, en réalité, à des mélanges de phases. Toujours dans le cas des molybdates de zinc, la phase φ_b, signalée ci-dessus comme se formant en milieu sodique

dans le domaine des pH élevés, peut aussi s'obtenir dans un domaine de ρ voisin de 1,15 à condition d'opérer à froid avec des solutions très diluées et avec des temps de vieillissement prolongés. Une phase φ_d est obtenue, toujours dans le cas du zinc, si les conditions opératoires — choisies pour donner une phase φ_c — sont modifiées de façon à favoriser une réaction d'hydrolyse.

La dernière phase retenue, la phase φ_a, s'obtient très facilement en milieu ammoniacal, dans le cas du nickel, en abaissant la température réactionnelle au-dessous de 60°, et ceci dans un large domaine de ρ. Dans le cas du cobalt et du zinc, cette même phase ne peut s'obtenir qu'à température ordinaire et dans un domaine plus étroit de ρ. Il s'agit du composé décrit par Barbieri et Rosenheim [(4), (5)].

En conclusion, l'ensemble des résultats ci-dessus montre, comme on pouvait s'y attendre, une grande analogie de comportement entre les trois métaux divalents et aussi, bien que dans une moindre mesure, entre les trois cations alcalins. Ce fait nous a permis de conduire les études sur la nature des phases en utilisant les couples de métaux qui se prêtaient le mieux à l'obtention de composés purs et bien cristallisés. C'est ainsi que les phases φ_x seront surtout étudiées à partir du couple (Co-K), les phases φ_y à partir du couple ($Zn-NH_4$) et les phases φ_a à partir du couple ($Ni-NH_4$).

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) Y. COLEUILLE, *Thèse*, Université de Lyon, 1955.
(2) F. CORBET, *Thèse*, Université de Lyon, 1960.
(3) E. CARRIÈRE, H. GUITER et M. ANNOUAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 261.
(4) G. A. BARBIERI, *Red. Accad. Linc.*, 23, II, 1914, p. 357.
(5) A. ROSENHEIM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 96, 1916, p. 139.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée,*
12, quai Henri-IV, Paris, 4e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du soufre dans le cuivre par activation aux neutrons.* Note (*) de MM. **Marc Cuypers**, **Jacques Le Héricy**, Mme **Jacqueline Cuypers** et M. **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs décrivent les méthodes de dosage du soufre dans le cuivre :
— par activation aux neutrons thermiques pour les teneurs supérieures à 10^{-6};
— par activation aux neutrons rapides pour les teneurs inférieures à 10^{-6}.
Ces dosages ont permis de contrôler l'élimination de cette impureté sur des cuivres de diverses origines purifiés par la méthode de la « zone fondue ».

Le soufre est l'une des impuretés principales du cuivre de pureté industrielle (cuivre OFHC 99,98-99,99 %). Même dans le cuivre raffiné spécialement par électrolyse (cuivre de Haute Pureté : 99,999 %), il constitue un élément étranger important, bien que sa teneur soit inférieure à 10^{-6} (1 p. p. m.). La méthode de la « zone fondue » permet de purifier les deux nuances de cuivre précédentes [(1), (2), (3)]. Il était donc indispensable de mettre au point une méthode de dosage de très faibles traces de soufre.

Par activation aux neutrons thermiques le soufre est dosé à l'aide de l'isotope $^{35}_{16}S^*$ (émetteur β^- pur, $E_{max} = 167$ keV, période : 87 jours) qui est créé par la réaction nucléaire $^{34}_{16}S\ (n, \gamma)\ ^{35}_{16}S^*$.

Les conditions opératoires sont les suivantes [(4), (5)]. Après une irradiation d'une semaine à la pile EL 3 (entre 1 et 2.10^{13} n/cm^2.s) on laisse décroître la radioactivité du cuivre (deux semaines). L'échantillon subit plusieurs décapages jusqu'à dissolution de 0,2 mm environ, condition nécessaire pour obtenir des valeurs reproductibles dans les résultats de nos dosages. Il est ensuite dissous dans 5 cm^3 d'acide nitrique. La solution est diluée à environ 60 cm^3 après addition de 5 mg de soufre entraîneur (sulfate d'ammonium). Une électrolyse entre électrodes de platine sous 2,5 V dépose le cuivre. Le soufre restant dans la solution est précipité sous forme de sulfate de baryum. Pour que celui-ci soit radiochimiquement pur, il est nécessaire, avant la précipitation, d'éliminer certains radio-isotopes créés par l'irradiation des impuretés du cuivre (Sb* et Cr* principalement). Aussi, après avoir chassé l'acide nitrique par concentration de la solution, on élimine successivement l'antimoine par adsorption sur un ou plusieurs hydroxydes de fer entraîneurs, précipités à pH 8 (NH_4OH), et le chrome par adsorption sur un ou plusieurs hydroxydes de lanthane entraîneurs, précipités en milieu réducteur (chlorhydrate d'hydrazine et ammoniaque).

La solution restante est amenée à pH 2-3, et l'on ajoute la quantité de chlorure de baruym nécessaire pour obtenir la précipitation complète du soufre en sulfate de baryum. La pesée du précipité détermine le

rendement chimique de la séparation, dont on tient compte dans le dosage. Une correction d'auto-absorption du rayonnement β^- du soufre par le précipité est nécessaire à cause de la faible énergie du rayonnement. Elle est déterminée d'après une courbe d'absorption établie par des essais synthétiques avec des quantités de soufre entraîneur comprises entre 2,5 et 5 mg.

L'étalon soufre [20 à 30 mg de $(NH_4)_2\,SO_4$], irradié en même temps que l'échantillon de cuivre, est dissous par un mélange HNO_3-H_2O_2, puis dilué à 500 cm^3. Sur une partie aliquote de 1 cm^3, on ajoute 5 mg de soufre entraîneur et l'on précipite le sulfate de baryum comme précédemment.

Cette méthode de dosage est utilisée pour la détermination des teneurs en soufre supérieures à 1.10^{-6}. En effet, il suffit de $2/100.10^{-6}$ de chlore dans le cuivre pour créer une activité de soufre 35, ${}^{35}_{17}Cl\ (n,\ p)\ {}^{35}_{16}S^\star$, qui est équivalente à celle produite par l'irradiation de 1.10^{-6} de soufre dans le même flux de neutrons thermiques ${}^{34}_{16}S\ (n,\ \gamma)\ {}^{35}_{16}S^\star$. Or, dans les conditions actuelles d'analyse, la sensibilité du dosage du chlore dans le cuivre par radioactivation est limitée à environ $2/100.10^{-6}$.

Pour les concentrations en soufre inférieures à 1.10^{-6}, nous effectuons donc le dosage par irradiation dans les neutrons rapides [(6), (5)], suivant la réaction : ${}^{32}_{16}S\ (n,\ p)\ {}^{32}_{15}P^\star$ (pile Triton : 120 h sous un flux total de $10^{13}\,n/cm^2.s$). Le radioisotope créé ${}^{32}_{15}P^\star$ est un émetteur β^- pur ($E_{max} = 1,71$ MeV) de période 14,3 jours. Cet isotope pourrait être aussi formé par une réaction nucléaire sur le phosphore 31 dans les neutrons thermiques et sur le chlore 35 dans les neutrons rapides : ${}^{31}_{15}P\ (n,\ \gamma)\ {}^{32}_{15}P^\star$, ${}^{35}_{17}Cl\ (n,\ \alpha)\ {}^{32}_{15}P^\star$.

Il importe donc que le phosphore et le chlore soient à très faibles teneurs dans le cuivre (de l'ordre du $1/100.10^{-6}$) et que les échantillons soient enveloppés dans une feuille de cadmium pour arrêter la plus grande partie des neutrons thermiques. Dans ces conditions, le dosage de quelques dixièmes de parties par million de soufre se fait avec de très légères corrections. Celles-ci deviennent importantes quand la teneur en soufre est du même ordre de grandeur que celle du phosphore ($1/100.10^{-6}$).

Après décapage, dissolution nitrique et séparation électrolytique du cuivre en présence de 20 mg de phosphore entraîneur [$(NH_4)_2\,HPO_4$], la solution est amenée en milieu acide chlorhydrique 12 N pour être purifiée par chromatographie sur une résine Dowex $\times$ 1, 200-400 mesh. Après élution par 15 cm^3 d'acide chlorhydrique 12 N, celui-ci est chassé. La purification radiochimique du ${}^{32}P^\star$ est obtenue par les procédés classiques d'analyse chimique (4) : précipitation d'un phosphomolybdate d'ammonium en milieu acide, puis précipitation d'un phosphate ammoniacomagnésien en milieu ammoniacal. Le rendement chimique de l'opération est de l'ordre de 90 à 95 %. L'étalon soufre [$(NH_4)_2\,SO_4$] est dissous dans un mélange d'acide nitrique et d'eau oxygénée. Des étalons phosphore [$(NH_4)_2\,HPO_4$]

et chlore [$(NH_4)Cl$] sont également irradiés en même temps que l'échantillon, et permettent d'effectuer les calculs nécessaires pour tenir compte des concentrations en phosphore et en chlore.

Ces deux méthodes d'analyse nous ont permis de doser le soufre dans les cuivres de diverses origines et les cuivres de « zone fondue » correspondants [(4), (5)]. Les résultats présentés dans le tableau ci-dessous montrent que la méthode de purification par « zone fondue » permet d'abaisser la concentration en soufre dans le cuivre à de très faibles valeurs.

TABLEAU

Teneurs en soufre des cuivres de différentes puretés
(en 10^{-6} poids).

Échantillons de cuivre...	OFHC, 99,98-99,99 %.	Z. F. 3 (a), 13-14 cm.	Haute Pureté, 99,999 %.	Z. F. V 8 (b), ($Ar-H_2$).
Teneur en soufre........	5 à 8	0,4	0,2	1/100

(a) Cuivre OFHC purifié par « zone fondue » en nacelle de graphite sous argon. Prise effectuée à 13-14 cm de la tête (1).

(b) Cuivre de Haute Pureté, purifié par « zone fondue » verticale en atmosphère argon-hydrogène (3).

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1385.
(2) J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1509.
(3) J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1687.
(4) M. Cuypers, *Thèse*, Paris, 1964; *Ann. Chim.*, septembre-octobre 1964, p. 509-540.
(5) J. Le Héricy, *Thèse*, Paris, 1965.
(6) D. Gibbons et H. Simpson, *Radioisotopes in Physical Science I. A. E. A.*, Vienne, 2, 1962, p. 269; discussion par Ph. Albert.

(Centre d'Étude de Chimie métallurgique du Centre national de la Recherche Scientifique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude à haute température des changements de forme cristalline du sesquioxyde de néodyme.* Note (*) de MM. **Marc Foëx, Jean-Pierre Traverse** et Mme **Juliette Coutures**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du sesquioxyde de néodyme par analyse thermique et par diffraction de rayons X à haute température fait apparaître deux transformations de cet oxyde vers 2100 et 2200°C respectivement. La première de ces transformations semble correspondre à un changement brusque des paramètres cristallins de la forme hexagonale.

Le sesquioxyde de néodyme préalablement porté à haute température cristallise sous la forme hexagonale A [(1), (2)]. Swanson, Fuyat et Ugrinic (2) donnent comme valeurs des paramètres à 26°C : $a = 3{,}831$ Å, $c = 5{,}999$ Å, $c/a = 1{,}566$.

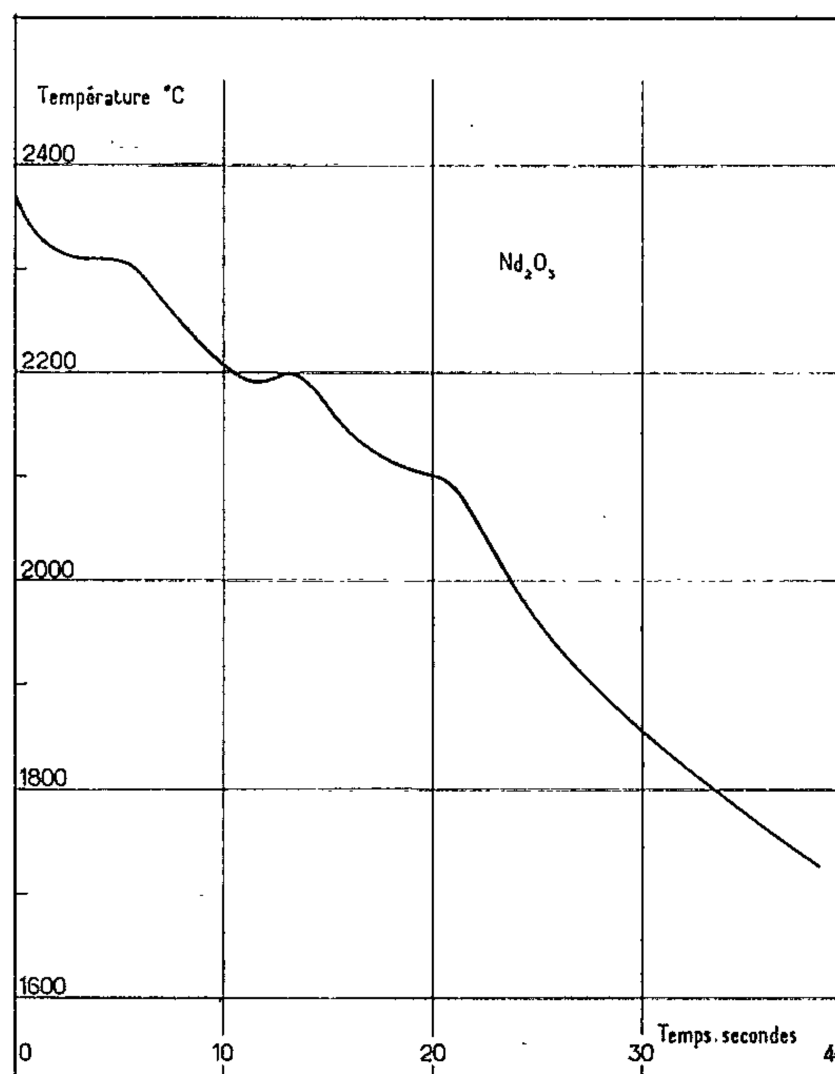


Fig. 1. — Courbe température-temps observée lors du refroidissement du sesquioxyde de néodyme fondu au four solaire.

L'analyse thermique (3) réalisée au cours du refroidissement suivant la fusion de masses d'oxyde d'une quarantaine de grammes, fait apparaître, en dehors de la solidification (2310°C), différentes anomalies susceptibles d'être attribuées à des changements de forme cristalline. En particulier la courbe température-temps obtenue (*fig.* 1) présente un rebroussement

très net au voisinage de 2 200°C, suivi d'une inflexion vers 2 100°C. La température à laquelle ces phénomènes ont lieu est probablement quelque peu affectée par la vitesse de refroidissement assez rapide utilisée : on observe ainsi des écarts par défaut d'environ 30°C avec les valeurs précédentes lorsqu'on double la vitesse de refroidissement en diminuant convenablement la masse de matière initialement fondue.

Afin de déceler les transformations cristallines éventuelles correspondant aux phénomènes thermiques mis en évidence par la méthode précédente, on a procédé à l'examen aux rayons X du sesquioxyde de néodyme au

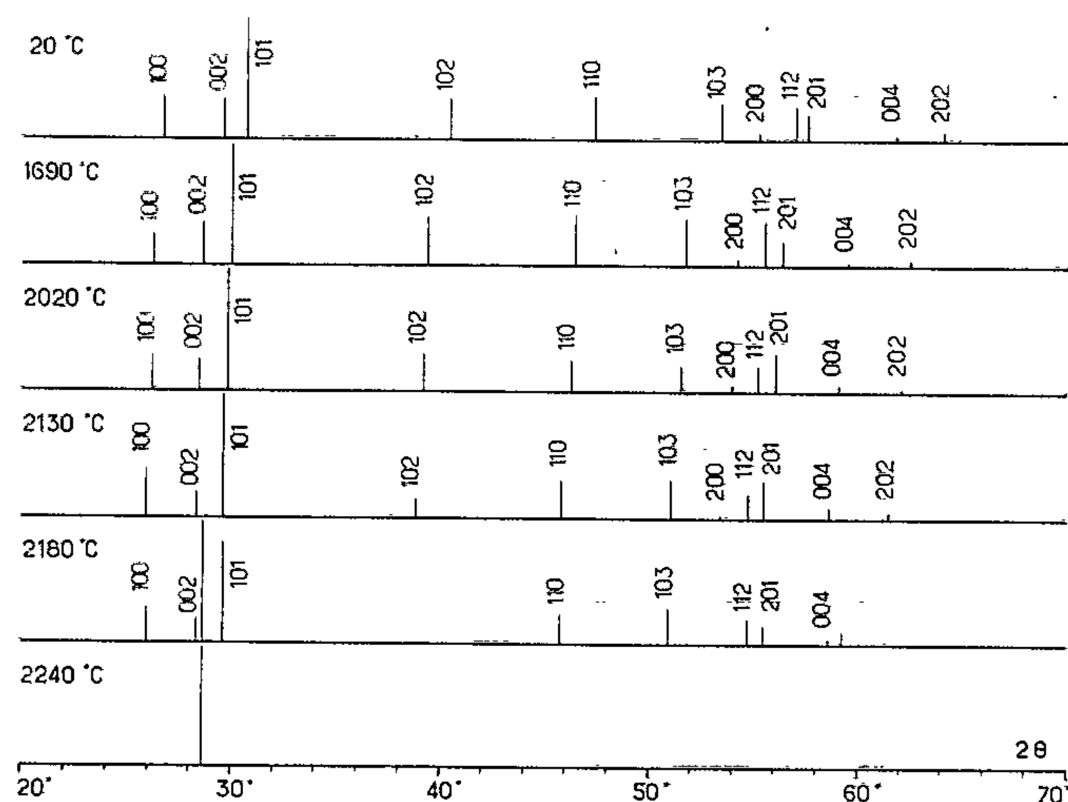


Fig. 2. — Spectre de Debye-Scherrer (Cu K_α) du sesquioxyde de néodyme à différentes températures (produit placé sur ruban de rhénium en atmosphère contenant 90 % d'hélium et 10 % d'hydrogène en volume).

moyen d'une chambre à haute température semblable à celle utilisée dans nos études antérieures [(4), (5), (6)]. Le produit est placé sur un ruban chauffant de métal réfractaire, en tungstène ou en rhénium, dans une atmosphère constituée par un gaz de faible densité (hélium ou hydrogène).

Les spectres de Debye-Scherrer obtenus à différentes températures (8) sont schématiquement reproduits sur la figure 2, cependant qu'on a représenté par ailleurs (*fig.* 3) les courbes donnant la dilatation du sesquioxyde de néodyme hexagonal suivant les directions a et c, ainsi que l'évolution du rapport c/a dans ce domaine de température.

Entre la température ambiante et 2 050°C environ le produit hexagonal se dilate plus fortement suivant c que suivant a, sans qu'on observe de variation brusque de ces paramètres. A plus haute température vers 2 100°C on note un net et brusque déplacement des raies (*fig.* 2), le produit gardant semble-t-il la forme hexagonale. Ceci correspondrait à une augmentation notable et rapide des paramètres a et c, surtout du premier (*fig.* 3), le

rapport c/a diminuant alors sensiblement. On aurait ainsi :

$$\text{à } 2\,020^\circ\text{C} : \quad a = 3{,}91_8, \quad c = 6{,}24_0, \quad \frac{c}{a} = 1{,}59_3 ;$$

$$\text{à } 2\,130^\circ\text{C} : \quad a = 3{,}95_7, \quad c = 6{,}28_5, \quad \frac{c}{a} = 1{,}58_8.$$

A une température voisine de 2 200°C, une autre modification du spectre se produit encore (*fig.* 2), avec apparition d'une très forte raie à $3{,}11_0$ Å, à côté de la raie 002 de la forme hexagonale. Au fur et à mesure que la

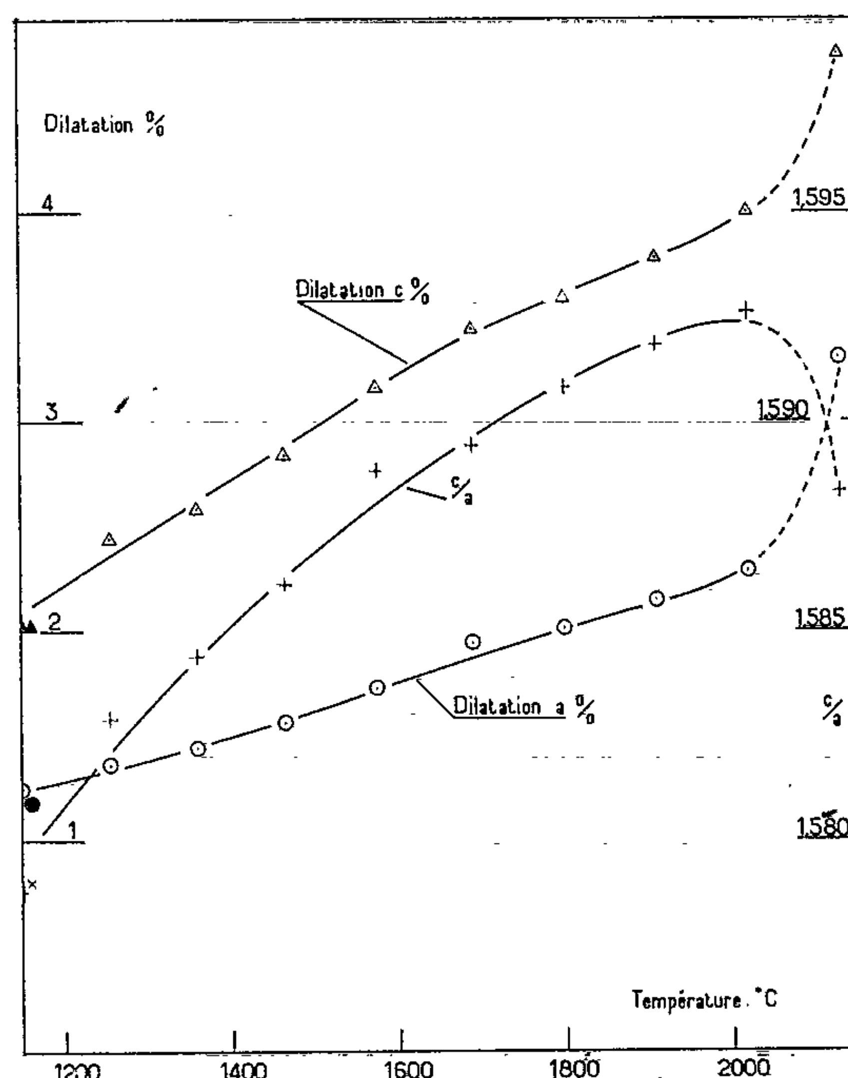


Fig. 3. — Courbes de dilatation du sesquioxyde de néodyme hexagonal pour des températures comprises entre 1150 et 2130°C en prenant comme base 25°C : ⊙, dilatation suivant a; △, dilatation suivant c. Courbe représentant l'évolution du rapport c/a dans le même domaine de température (+). Les valeurs relatives à 1158° (●, ▲, ×) sont celles indiquées par Stecura et Campbell (7).

température croît et s'approche de celle du point de fusion, les différentes raies disparaissent progressivement pour ne laisser subsister que cette raie de forte intensité, accompagnée parfois d'une raie homologue à $1{,}55_8$ Å. Il est difficile dans ces conditions de préciser la structure du produit obtenu juste en dessous du point de fusion, mais il n'est pas exclu qu'il s'agisse d'une forme hexagonale fortement orientée, avec apparition de la seule raie 002 ou des seules raies 002 et 004.

L'atmosphère réalisée (hélium ou hydrogène) et la nature du ruban support utilisé (rhénium ou tungstène) n'ont pas d'influence importante sur les résultats. Dans tous les cas et quelle que soit la température maximale atteinte on réobtient au refroidissement la variété hexagonale A de départ.

La transformation de haute température observée pour Nd_2O_3 pourrait correspondre à celle qui avait pu être décélée vers 2 360°C dans le cas du sesquioxyde de gadolinium ([5]).

Le sesquioxyde de samarium présente vers 1 800°C une transformation monoclinique ⇌ hexagonale, décélable aussi bien par analyse thermique que par rayons X à haute température ([5]). A plus haute température ces deux méthodes permettent de mettre en évidence deux autres transformations qui à première vue semblent analogues à celles qui ont été étudiées ci-dessus dans le cas de Nd_2O_3. Toutefois l'étude de l'oxyde de samarium est relativement difficile car ce produit réagit assez vite avec les rubans chauffants supports, par suite probablement de la formation de composés de samarium bivalents.

A titre comparatif indiquons encore que l'analyse thermique du sesquioxyde de lanthane a permis de mettre en évidence vers 2 040 et 2 110°C deux anomalies thermiques très semblables à celles présentées par Nd_2O_3. Ces anomalies sont probablement accompagnées de changements de formes cristallines analogues à ceux observés pour ce dernier oxyde. La grande volatilité de l'oxyde de lanthane à haute température n'a pas encore permis de procéder à une étude complète de ce produit dans ces conditions.

D'après les recherches précédentes, les sesquioxydes des terres cériques présenteraient tous des changements de forme cristalline à haute température. Ce caractère polymorphe s'étendrait donc à l'ensemble des sesquioxydes des terres rares (y compris Y_2O_3) à l'exception probablement du dernier oxyde de la série, le sesquioxyde de lutétium [([4]), ([5]), ([6])]. Ce dernier, comme le sesquioxyde de scandium, resterait cubique à toute température après avoir été porté à la fusion.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) W. ZACHARIASEN, *Z. physik. Chem.*, 123, 1926, p. 134.

([2]) SWANSON, FUYAT et UGRINIC, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards, Circular 539, 1953, p. 26.

([3]) M. FOËX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 137.

([4]) M. FOËX, J. P. TRAVERSE et J. P. COUTURES, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3670.

([5]) M. FOËX et J. P. TRAVERSE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 149.

([6]) M. FOËX et J. P. TRAVERSE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2490.

([7]) S. STECURA et W. J. CAMPBELL, U. S. BUR. Mines. Rept. Invest. n° 5847, 1961.

([8]) On a adopté 0,6 comme valeur moyenne du facteur d'émission pour la longueur d'onde (0,65 μ) utilisée par le pyromètre.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires du Centre National de la Recherche Scientifique, Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des carbones déposés au cours de la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone en présence de fer.* Note (*) de M. **Jean-Fabien Méroc** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Détermination de caractéristiques cristallines d'échantillons de carbone recueillis au cours de la décomposition de CO en présence de fer jusqu'à 800°C. Possibilités d'obtenir des carbones de caractéristiques sensiblement constantes, parfois voisines de celles du graphite, durant certaines étapes de la décomposition. La cristallinité dépend plus de la température de préparation que du degré d'avancement de la réaction; modification due à un traitement thermique ultérieur des dépôts au-dessus de 2 000°C sous vide.

Nous avons poursuivi l'étude de la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone en présence de fer actif [1] et porté notre attention sur le carbone déposé dans ces conditions : $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$.

L'appareil à circulation de gaz a été complété par deux dispositifs permettant d'enregistrer : 1° à pression constante, le volume de CO consommé, CO_2 étant arrêté par un piège à ascarite; 2° les variations de température vraie du catalyseur. Pour chaque essai, le catalyseur (100 mg) est d'abord chauffé sous vide puis mis rapidement dans le courant de CO.

Les expériences sont effectuées à température t constante; en fonction de t, plusieurs étapes sont mises en évidence :

1° $240 < t < 420$°C : Il y a carburation immédiate du fer qui subit un échauffement notable (+ 22°C); ensuite une période d'induction (20 mn environ) précède la réaction catalytique, lente et sensiblement athermique (*fig.* 1).

2° $420 < t < 580$°C : Après la carburation (étape 1), la décomposition de CO (*fig.* 3) est rapide (étape 2) et provoque une forte élévation de température du catalyseur (+ 56°C). Lorsque la teneur τ en carbone du dépôt atteint 50 à 60 %, une troisième étape commence au cours de laquelle la décomposition de CO est lente et à peu près athermique.

3° $t > 580$°C : Les phénomènes sont les mêmes qu'à basse température, mais la carburation n'est que partielle et la catalyse est très lente.

Suivant les conditions opératoires, le fer est transformé en un mélange de carbures : ε($t < 350$°C), Fe_5C_2, Fe_3C et d'oxyde Fe_3O_4 (*cf.* 2°, étape 2); le métal n'est présent que dans les résidus recueillis à $t > 580$°C [2]. Chaque expérience est interrompue à différents stades de la réaction pour procéder à la trempe du produit qui est examiné à l'aide d'un diffractomètre X à compteur; après cet examen, l'expérience est poursuivie avec le même produit. Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus à 415 et 425°C.

1° 415°C. — La carburation (étape 1) est accompagnée de la formation d'une petite quantité de carbone (A) dont la cristallinité est excellente d'après la valeur de $\Delta\theta$ (largeur à mi-hauteur) de la réflexion (002), valeur

proche de celle du graphite (tableau 1). Parmi les raies relatives au carbone déposé, c'est la seule qui peut être examinée par suite de la complexité du diagramme X.

L'étape 2 correspond au dépôt d'un carbone plus mal cristallisé, décelé par une bande large et peu intense; l'évolution du profil de la bande [dans

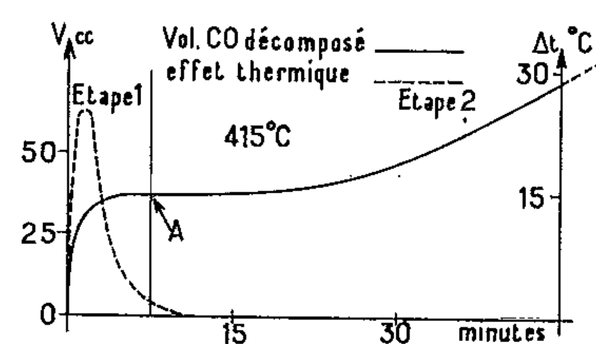


Fig 1

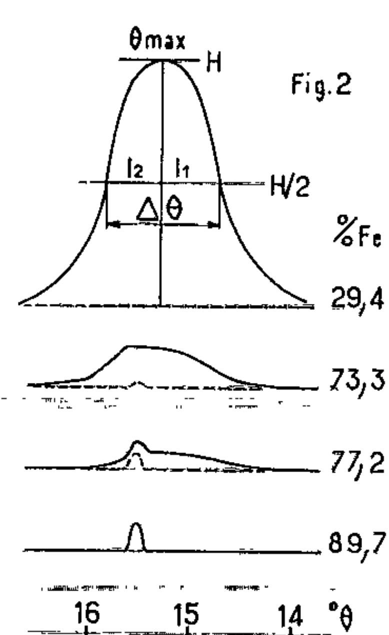


Fig. 2

%Fe	89,7	77,2	73,3	29,4	graphite Australie
Δθ degrés	0,285	1,96	1,39	1,34	0,237
d_{002} Å	3,372	3,411	3,400	3,424	3,354

Tableau 1

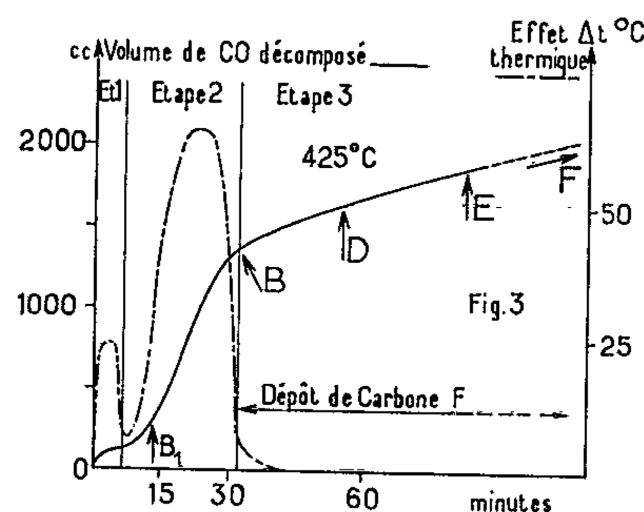


Fig. 3

%Fe	81,4	67,6	61,5	57,0	53,6	49,0	40,4	32,0	00,0
Référence	B_1	B	D	D	D	D	D	E	F
Δt °C	+10	+60	0	0	0	0	0	0	0
Δθ degrés	0,89	0,84	1,00	1,11	1,08	1,15	1,15	1,12	
d 0 0 2	$3{,}37_0$	$3{,}36_6$	$3{,}41_1$	$3{,}41_3$	$3{,}43_8$	$3{,}43_5$	$3{,}43_3$	$3{,}43_8$	
δ	1,60	1,60	2,10	1,65	1,22	1,21	1,30	1,33	
ρ × 100		100	73,0	45,3	35,8	24,7	10,1	0	

Tableau 2

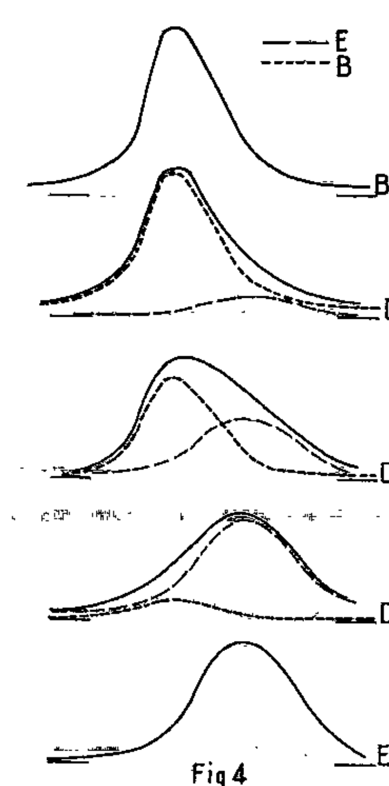


Fig 4

t préparation °C	325	428	500	600	700	800	graphite Australie
Δθ degrés	∼3	1,46	0,728	0,500	0,392	0,305	0,237
%Fe	78	73	72	66	75	72	×

Tableau 3

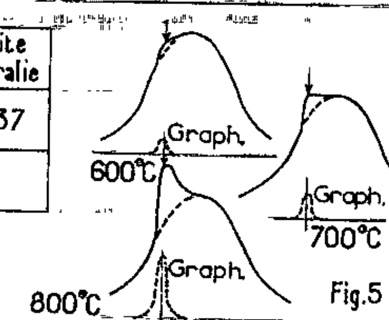


Fig. 5

laquelle le pic relatif à (A) se dilue et finit par disparaître] permet de supposer que ce carbone a des caractéristiques cristallines sensiblement constantes quel que soit le degré d'avancement de la réaction (*fig.* 2).

2° 425°C. — Les étapes 1 et 2 se déroulent rapidement et dans des conditions mal définies (température réelle du catalyseur, composition du gaz à son contact, etc.); le carbone (B) recueilli est, par suite, très

hétérogène (*fig.* 3). Lorsque le taux en carbone atteint $\tau = 32,4$ %, l'étape 3 commence au cours de laquelle nous envisagerons (par analogie avec l'étape 2 à 415°C) qu'il se dépose sur le substrat (B) un carbone (F) dont les caractéristiques cristallines seraient sensiblement constantes et qui constituerait pratiquement la totalité du produit si l'expérience était prolongée indéfiniment.

Désignons par (D) les dépôts successifs isolés par trempe au cours de l'étape 3; leur composition est comprise entre celle de (B) et celle de (E), dépôt pour lequel τ est le plus élevé dans les conditions de l'expérience. Si le carbone (F) existe, tous les dépôts (D) et le dépôt (E) doivent être des mélanges du produit (B) et de (F); mais l'examen, pour chacun d'eux, du profil de la raie (002), ne permet pas de déceler l'existence de deux pics légèrement décalés. Néanmoins, on note (tableau 2) lorsque τ augmente, un glissement de la distance réticulaire moyenne (déduite de la position du maximum de réflexion), assez marqué (malgré l'imprécision des mesures) pour déceler une différence entre les distances réticulaires de (B) et du produit déposé ultérieurement.

D'une manière plus précise, un dépôt (D) donné est équivalent quant à la diffraction X (les intensités diffractées par les différentes variétés de carbone s'ajoutant) :

1° à un mélange de (B) et (E) tel que

$$(\mathrm{D}) = p(\mathrm{B}) + (1-p)(\mathrm{E}); \tag{1}$$

2° à un mélange de (B) et (F) tel que

$$(\mathrm{D}) = q(\mathrm{B}) + (1-q)(\mathrm{F}). \tag{2}$$

Or, on suppose l'existence du carbone (F), mais on ne dispose à la fin de l'étape 3, que du dépôt (E) qui devrait être le plus riche en (F). Si l'équivalence exprimée par (1) est effectivement constatée pour l'ensemble des dépôts (D) examinés, l'existence du carbone (F) sera démontrée.

A partir des enregistrements relatifs à (B) et (E) il est possible de déterminer la forme des pics correspondant à des mélanges de ces deux produits; pratiquement, on suit en fonction de p la variation de $\Delta\theta$, et d'un coefficient de dissymétrie : $\delta = l_1/l_2$ (*fig.* 2).

Les valeurs de $\Delta\theta$ et δ, ainsi calculées, sont comparées aux valeurs mesurées sur les courbes enregistrées pour les dépôts (D) successifs; la comparaison est satisfaisante, vu la précision des mesures; de même, une bonne concordance est constatée entre les évolutions, en fonction de τ, du profil des raies enregistrées et de la forme des courbes calculées (*fig.* 4). Sur le produit (B) hétérogène recueilli à la fin de l'étape 2 se dépose donc, durant l'étape 3, un carbone (F) de caractéristiques à peu près constantes mais de cristallinité plus mauvaise (tableau 2).

Ainsi lorsque la décomposition catalytique s'effectue à une allure régulière (vitesse telle que le phénomène soit sensiblement athermique), le car-

bone déposé a des caractéristiques approximativement constantes qui paraissent indépendantes — ainsi que l'indique l'expérience suivante — de la manière dont se déroule le début de la réaction. On prépare à 425°C un produit (B_1) trempé au début de l'étape 2 (*fig.* 3); après examen, on le réchauffe à 410° et poursuit la décomposition de CO (lente à 410°) durant quelques minutes (enrichissement du dépôt en carbone : 1,4 %). La modification du profil de la raie (002) du nouveau dépôt par rapport à celui observé pour (B_1) (tableau 2) traduit la formation à 410°C d'un carbone de caractéristiques voisines de celles de (F) qui apparaît au cours de l'étape 3 à 425°C.

L'état cristallin des carbones déposés semble donc lié à la température au sein de la masse catalytique plutôt qu'au degré d'avancement de la réaction. Cette influence de la température est nette lorsqu'on examine les valeurs successives de $\Delta\theta$ (tableau 3) relatives à des produits pour lesquels $\tau \neq 30$ % mais préparés à des températures échelonnées de 325 à 800°C. La raie (002), correspondant au dépôt obtenu à $t \geq 600$° C, présente un léger épaulement, pour $\theta \neq 15°45$, qui traduit la présence d'un carbone ayant un haut degré de graphitation (*fig.* 5).

Divers auteurs [(3), (4)] ont constaté qu'en présence d'oxydants gazeux, le carbone a une réactivité d'autant plus grande qu'il est moins bien cristallisé. On peut alors imaginer, lors de la décomposition de CO, que le gaz carbonique produit en un point de la masse catalytique réagisse plus loin sur les particules de carbone ayant une mauvaise cristallinité; le dépôt se trouve ainsi enrichi en carbone très bien cristallisé.

Nous avons également entrepris des chauffages sous vide ou gaz inerte jusqu'à 3 000°C de certains dépôts (D); nous pouvons, dès maintenant, indiquer qu'après un tel traitement, un carbone déposé à 450°C acquiert des caractéristiques cristallines analogues à celles que présentent les carbones déposés à 700-800°C; autrement dit, pour atteindre un certain degré de graphitation on peut : soit partir d'un carbone déposé à basse température (450°C par exemple) et lui faire subir un traitement thermique à très haute température, soit effectuer directement le dépôt à 700-800°C.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) J. Hui et A.-L. Boullé, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 283 et 254, 1962, p. 1806.
(2) J. Hui, J.-F. Méroc et A.-L. Boullé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3216.
(3) L. Bonetain et G. Hoynant, *Les carbones* T. 2, Masson, Paris, 1965, p. 298.
(4) H. Guérin, *Les carbones* T. 2, Masson, Paris, 1965, p. 435.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines,
60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les hydrates et la décomposition thermique du sulfate uraneux.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Leroy** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

Le sulfate uraneux ne possède que deux hydrates respectivement à 4 et 1 molécules d'eau, ils sont caractérisés par diffraction X. La préparation et le spectre X du sel anhydre sont précisés. Sa décomposition thermique conduit vers 665°C au sulfate d'uranyle et l'énergie d'activation de la réaction, déduite de l'étude cinétique, est de 33 ± 1 kcal/mole.

Les travaux antérieurs signalent l'existence de nombreux degrés d'hydratation du sulfate uraneux. La méthode de Copenhafer (1) conduit au tétrahydrate avec un excès d'acide sulfurique d'environ 5 % par rapport à l'uranium total. Sa recristallisation en milieu neutre n'aboutit qu'à des sels basiques insolubles présentant un défaut de 20 à 30 % en ions sulfuriques. Nous préconisons deux méthodes pour la préparation du tétrahydrate stœchiométrique. Le sel ayant retenu de l'acide est lavé abondamment à l'eau distillée sur verre fritté n° 2 sous atmosphère inerte puis séché dans les mêmes conditions, afin d'éviter sa très facile oxydation lorsqu'il est humide. Le second procédé consiste en une réhydratation du sel anhydre obtenu par chauffage à 450°C du sulfate acide de Copenhafer, le tétrahydrate en constitue le terme final. Le spectre de diffraction X de $U(SO_4)_2, 4H_2O$ est identique à celui signalé antérieurement (2).

Sa décomposition thermique commence à 120° comme l'indique la courbe thermogravimétrique (*fig.* 1, courbe 1), tracée pour une montée linéaire de 50°/h sous courant d'oxygène, pour aboutir au-delà de 380° au palier DE. La perte de 4 molécules d'eau indique l'existence du sel anhydre à ce palier : l'analyse chimique confirme ce résultat et son cliché de diffraction X le caractérise :

d (Å) : 6,80 (m); 5,99 (f); 5,53 (tf); 4,71 (I); 4,52 (F); 3,49 (m); 3,39 (m); 3,26 (F); 3,00 (m); 2,938 (f); 2,851 (m); 2,832 (f); 2,751 (f); 2,715 (m); 2,641 (m); 2,409 (f); 2,347 (m); 2,279 (f); 2,267 (f); 2,929 (tf); 2,483 (tf); 2,131 (m); 2,065 (f); 2,054 (f), 2,012 (f); 1,964 (tf); 1,889 (f); 1,852 (m).

Le point anguleux C de la courbe thermopondérale révèle l'existence du monohydrate, cependant il est difficile d'en établir le diagramme de diffraction X après trempe de l'échantillon. Son spectre n'a pu être obtenu convenablement que par réhydratation contrôlée du sulfate uraneux anhydre :

d (Å) : 9,28 (F); 7,82 (m); 7,07 (m); 4,92 (f); 4,39 (f); 4,27 (f); 4,08 (m); 3,62 (m); 3,42 (F); 2,681 (I); 2,319 (m); 2,167 (tf); 2,150 (f); 2,085 (I); 2,070 (tf); 1,829 (f); 1,754 (I); 1,674 (tf).

Une étude infrarouge exclut toute possibilité de forme mésosulfurique pour ce monohydrate qu'il faut donc écrire en faisant apparaître la molécule

d'eau d'hydratation : $U(SO_4)_2$, 1 H_2O. La courbe d'analyse thermique différentielle (A. T. D.) (courbe 2) confirme ces résultats.

La décomposition du sel anhydre commence vers 535° et se traduit par un départ de SO_2 pour donner à 665°C un composé qui, sousmis aux analyses chimiques et cristallographiques, s'identifie au sulfate d'uranyle :



$$U(SO_4)_2 \rightarrow UO_2SO_4 + SO_2.$$

La courbe d'A. T. D. ne manifeste aucun intermédiaire. L'allure des courbes d'analyse thermogravimétrique à température croissante permet l'application de la méthode de Freeman et Carroll [3] à l'étude cinétique

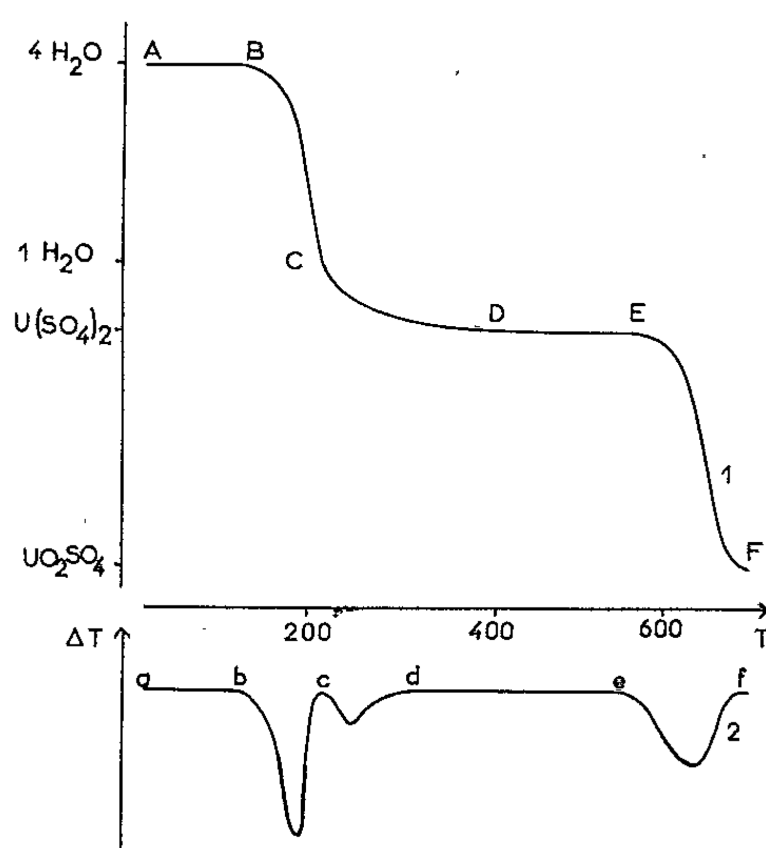


Fig. 1.

de la transformation du sulfate uraneux en sulfate d'uranyle. $[\Delta \log (dp/dt)]/\Delta \log P$ est une fonction linéaire de $\Delta(1/T)/\Delta \log P$. ($p$, perte de poids au temps t; P, pourcentage de substance non transformée; T, température absolue). La pente de la droite a pour valeur E/2,3 R et l'ordonnée à l'origine donne la valeur de l'ordre n de la réaction, le tableau I rassemble les divers résultats.

TABLEAU I.

Débit (l/h).	Programme de chauffe (°C/h).	E (kcal/mole).	n.
20	150	33	0,4
20	100	32	0,4
25	80	34	0,5

La concordance des résultats est bonne, mais une réaction solide-gaz ne peut être convenablement exprimée par la seule relation de Freeman et Carroll. Cet examen cinétique est donc complété par l'étude de la décom-

position à température constante. Cette étude est simplifiée lorsque les conditions expérimentales sont choisies de manière que la réaction inverse soit négligeable : le débit minimal d'argon requis pour éliminer le gaz de décomposition doit être dans nos expériences de 20 l/h. La figure 2 représente les courbes de décompositions isothermes effectuées dans le domaine de température 538-625°C. Le tableau II rassemble les divers résultats

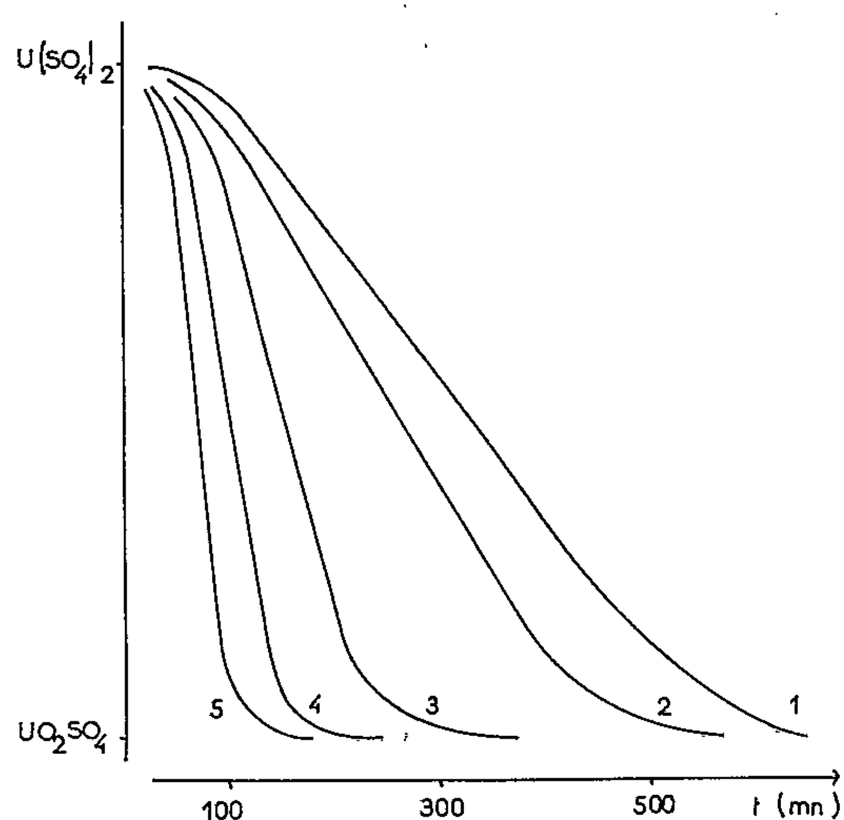


Fig. 2.

obtenus dans le cadre d'une application de la loi d'Arrhénius aux phénomènes observés.

TABLEAU II.

Courbe.	t (°C).	10^3/T.	Vitesse de décomposition (mg/mn).	Log vitesse.
1..............	538	1,233	0,128	—0,891
2..............	550	1,215	0,173	—0,762
3..............	586	1,165	0,392	—0,407
4..............	612	1,129	0,740	—0,131
5..............	625	1,113	0,946	—0,024

La courbe exprimant le logarithme de la vitesse en fonction de I/T est une droite, la pente permet le calcul de l'énergie d'activation : $E = 33 \pm 1$ kcal/mole.

L'apport d'autres méthodes serait nécessaire pour confirmer le phénomène à l'échelle moléculaire. Cependant, l'étude quantitative sur la nucléation et la transformation en surface de Johnson et Mehl [4] fait apparaître que l'énergie trouvée par la méthode de Freeman et Carroll ne correspond pas exactement à l'énergie d'activation, il faut faire intervenir l'augmentation de la surface spécifique au cours de la conversion.

Dans notre cas, l'énergie obtenue par ce procédé à température croissante est peu différente de celle donnée par l'équation d'Arrhénius. Il faut admettre que la surface spécifique reste constante ou tout au moins ne subit qu'une légère variation au cours de la réaction.

En conclusion, le sulfate uraneux ne possède que deux hydrates respectivement à 4 et 1 molécule d'eau, ils sont caractérisés par diffraction X. La préparation et le spectre X du sel anhydre sont précisés. Sa décomposition thermique conduit vers 665°C au sulfate d'uranyle et l'énergie d'activation de la réaction, déduite de l'étude cinétique, est de 33 ± 1 kcal/mole.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) D. T. Copenhafer, *M. C. W.*, 10, 1946 Décl. 1955.

(2) Peder Kirkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 10, n° 4, 1956, p. 599.

(3) E. S. Freeman et B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 394.

(4) W. A. Johnson et R. F. Mehl, *Trans. Amer. Inst. Mining and Met. Engineers*, 135, 1939, p. 416.

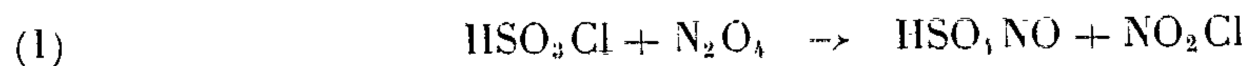
(*Chimie minérale appliquée, Faculté des Sciences, 104, rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le disulfate (pyrosulfate) acide de nitrosyle.* Note (*) de MM. **Michel Wartel** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action de NO_2 gaz sur HSO_3Cl liquide en excès on aboutit à HS_2O_7NO cristallisé. Stable jusqu'au point de fusion voisin de 105°, il réagit dès 25° sur les nitrates en donnant $M_2S_2O_7$ probablement par l'intermédiaire d'un disulfate acide. NO_2 en excès, soit liquide, soit vapeur réagit sur HS_2O_7NO pour donner $(NO)_2S_2O_7$.

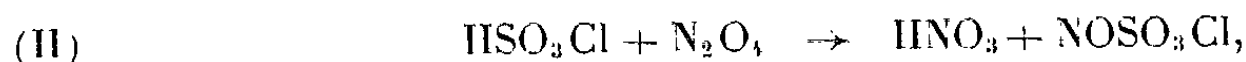
Dans le cadre d'un travail systématique sur les dérivés de SO_3 et de l'azote tri- ou pentavalent, nous avons étudié la réaction entre l'acide chlore sulfonique et le dioxyde d'azote NO_2.

On pouvait imaginer *a priori* une réaction du type



(I) $$HSO_3Cl + N_2O_4 \rightarrow HSO_4NO + NO_2Cl$$

ou bien



(II) $$HSO_3Cl + N_2O_4 \rightarrow HNO_3 + NOSO_3Cl,$$

ce dernier composé ayant été récemment préparé à l'état pur ([1]).

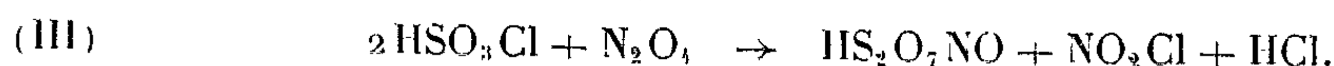
En fait, en 1929, Jones, Price et Webb ([2]), faisant réagir HSO_3Cl sur N_2O_4 en proportions stœchiométriques signalent obtenir le sulfate acide et le chlorure de nitrosyle. Ceci semble accréditer une réaction du type (I) mais avec de l'azote au degré $+3$ (NOCl). Les précisions manquant sur les conditions expérimentales et la présence de chlorure de nitrosyle ne s'expliquant pas de façon simple, nous avons repris ces essais suivant une technique utilisée pour d'autres réactions analogues : passage de N_2O_4 gaz dans HSO_3Cl à 0° maintenu sur une fritte par une pression d'azote sec.

On observe aussitôt un dégagement de chlorure d'hydrogène puis de chlorure de nitryle aisément caractérisable par son spectre infrarouge. Il se forme en même temps un peu de chlorure de nitrosyle, ce qui peut s'expliquer par la formation simultanée de HCl réducteur ([3]).

Le liquide sur la fritte devient de plus en plus visqueux et il apparaît après quelques heures un léger précipité qui devient peu à peu important. L'excès de liquide est en grande partie éliminé par filtration. Le liquide résiduel qui imprègne les cristaux est évaporé à température ordinaire sous vide et piégé à basse température. L'opération dure plusieurs jours. Il reste une poudre blanche cristalline très hygroscopique ne fumant pas à l'air, exempte de Cl^-. On l'hydrolyse par une solution concentrée de soude. Le dosage porte sur l'azote total, l'azote réducteur, le soufre VI et l'acidité.

Malgré un léger défaut en azote III, explicable par la violence de la réaction d'hydrolyse qui donne lieu à la formation d'un peu de NO_2 à partir de l'azote III, l'analyse et le bilan pondéral sont en accord avec

la formule HS_2O_7NO. Ce composé n'a jamais été préparé à notre connaissance. La réaction globale peut donc s'écrire



(III) $$2\,HSO_3Cl + N_2O_4 \rightarrow HS_2O_7NO + NO_2Cl + HCl.$$

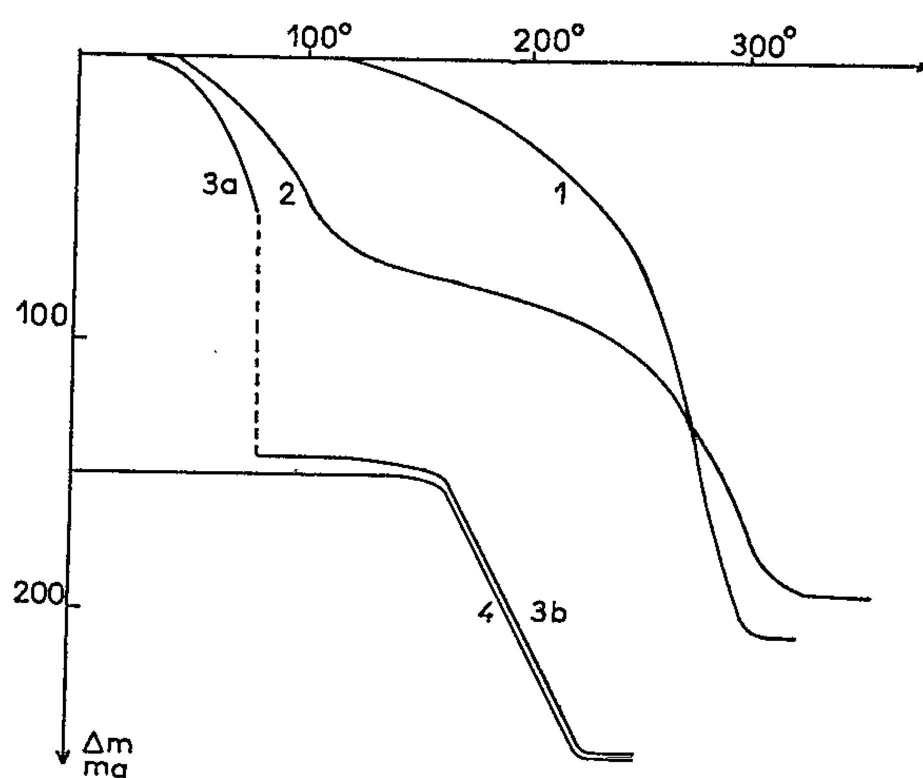
Cette écriture simple ne prétend pas être représentative des mécanismes intermédiaires, qui d'après l'étude en cours, apparaissent comme assez compliqués, d'autant plus que NO_2Cl semble réagir aussi avec HSO_3Cl.

Il est probable qu'on passe par l'intermédiaire de HSO_4NO. Nous avons trouvé une preuve en faveur de cette hypothèse en effectuant la réaction entre HSO_3Cl et HSO_4NO. Celle-ci donne quantitativement HS_2O_7NO avec dégagement de HCl suivant :



(IV) $$HSO_3Cl + HSO_4NO \rightarrow HCl + HS_2O_7NO.$$

Donc en admettant la formation intermédiaire de HSO_4NO on a une réaction de condensation avec élimination de HCl. C'est peut-être par



une réaction du même type qu'il est possible d'interpréter la formation de NOCl lors de la réaction de SO_2Cl_2 sur NO_2 (4).

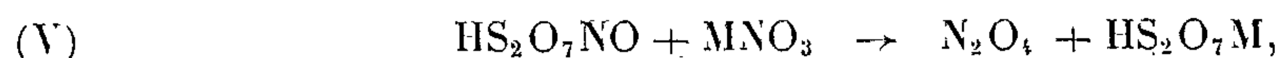
HS_2O_7NO fond à 105° ± 2° et ce point de fusion est reproductible sur plusieurs essais bien qu'on perçoive dès cette température une légère décomposition. Le liquide obtenu est visqueux et reste facilement en surfusion surtout après plusieurs essais. La thermogravimétrie avec une vitesse de chauffe de 100°/h montre que le début de décomposition se situe en régime dynamique vers 115° (courbe 1). Cette décomposition s'accélère rapidement. Toute trace de phase condensée a disparu vers 320°.

En faisant réagir le disulfate acide de nitrosyle sur le nitrate de sodium ou mieux l'eutectique nitrate de sodium, nitrate de potassium, on constate une perte de poids dès 25° et un dégagement de NO_2 est visible, ce qui montre que le groupement nitrosyle réagit avec l'ion NO_3^-.

Si le rapport nitrate/disulfate en moles est égal à 1 (courbe 2), on constate que la réaction est suivie de la décomposition d'un excès de HS_2O_7NO.

Par contre, si l'on utilise un rapport 2, on aboutit au disulfate métallique. Pour que la réaction soit complète il est souhaitable de décrire une isotherme avec un mélange bien homogénéisé (courbe 3 *a*). L'attaque par le nitrate se fait donc à la fois sur le groupement NO et sur l'extrémité H acide avec formation de NO_2 d'une part, d'acide nitrique de l'autre. On dose effectivement les deux dans la phase volatile.

Il est possible et cela reste à prouver, que la réaction ait lieu en deux temps :



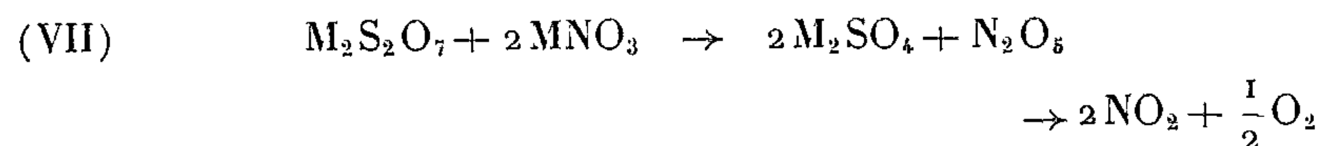
(V) $$HS_2O_7NO + MNO_3 \rightarrow N_2O_4 + HS_2O_7M,$$



(VI) $$HS_2O_7M + MNO_3 \rightarrow HNO_3 + M_2S_2O_7.$$

La deuxième étant plus lente à la température où a lieu (V). Quoiqu'il en soit en utilisant le rapport moléculaire nitrate de sodium/disulfate = 2, la phase résiduelle à la suite d'une isotherme à 85° est du disulfate de sodium pur (cliché de rayons X).

D'ailleurs en faisant réagir ce résidu avec $2NO_3^-$, en utilisant l'eutectique K, $Na(NO_3)$, on constate vers 170° une brusque perte de poids qui correspond à un départ de N_2O_5 (courbe 3 *b*), le nitrate jouant le rôle de donneur de O^{--} vis-à-vis du disulfate ([5]),



(VII) $$M_2S_2O_7 + 2MNO_3 \rightarrow 2M_2SO_4 + N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Nous avons reporté sur le même graphique la courbe résultant de la réaction $Na_2S_2O_7$ + eutectique $NaNO_3 + KNO_3$ (courbe 4). Elles sont superposables.

Donc par action de N_2O_4 sur HSO_3Cl en excès, on obtient HS_2O_7NO en passant très probablement par l'intermédiaire de HSO_4NO. D'autres réactions actuellement en cours d'étude au laboratoire, conduisent au même produit en particulier l'action de SO_3 liquide sur HSO_4NO. En faisant réagir, à 20° N_2O_4 liquide sur HS_2O_7NO pendant plusieurs jours on obtient, après élimination d'acide nitrique, et de NO_2, une substance cristalline dont la formule se rapproche de $(NO)_2S_2O_7$, obtenu effectivement en traitant le même disulfate par NO_2 gaz à 60°. On peut se demander si Jones ([2]) n'a pas obtenu en réalité ce produit qui donne le même rapport $S/N/H^+$ que HSO_4NO.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) B. Vandorpe et J. Heubel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6619.

([2]) C. W. H. Jones, W. J. Price et H. W. Webb, *J. Chem. Soc.* (London), 1929, p. 312.

([3]) M. J. Collis, F. P. Gintz, D. R. Goddard et A. E. Hebdon, *J. Chem. Soc.* (London), 1958, p. 443.

([4]) K. Stopperka et P. Grove, *Z. Chem.*, 5, n° 3, 1965, p. 111-114.

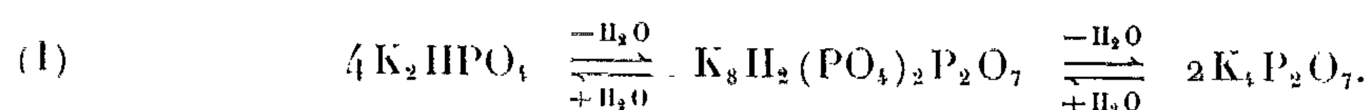
([5]) G. Delarue, Communication à la Section de Chimie analytique de la Société chimique de France, le 15 juin 1962.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 103, rue B.-Delespaul, Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une série de phosphates de potassium de formule* $K_{10-n}H_n(PO_4)_2P_2O_7$, *avec* $n = 2, 4, 6$, et 8. Note de MM. **Pierre Silber** et **Gérard Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

Les sels de formule $K_{10-n}H_n(PO_4)_2P_2O_7$, avec $n = 2, 4, 6$ et 8, constituent la première série connue de composés réticulaires définis, intermédiaires entre différents ortho et pyrophosphates d'un même cation. Après le sel de $n = 2$, nous avons isolé celui de $n = 4$, et précisé quelques propriétés de $K_3H_3(PO_4)_2$ et de $K_3HP_2O_7$. Une méthode de préparation du sel avec $n = 6$ est donnée. L'existence du sel avec $n = 8$ est probable.

La décomposition thermique de l'orthophosphate dipotassique d'une part, l'hydrolyse par la vapeur d'eau du solide $K_4P_2O_7$ d'autre part, opérées dans des conditions expérimentales convenables, permettent d'isoler le composé $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ [1]. Il s'agit d'une espèce réticulaire bien définie qu'on peut considérer comme un composé intermédiaire entre ortho et pyrophosphate, conformément au schéma (I).



$$4K_2HPO_4 \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7 \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} 2K_4P_2O_7. \qquad (I)$$

Nous avons recherché s'il existe d'autres ensembles de réactions comparables à celui de ce schéma et révélant chacun, comme celui-là, un composé réticulaire analogue à $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$.

Tous les phosphates de potassium mis en œuvre à cet effet, ou rencontrés dans notre étude, ont été soumis à l'analyse chimique (phosphore comme phosphate ammoniaco-magnésien, potassium comme tétraphénylborate) et à l'analyse radiocristallographique (diffractomètre avec rayonnement monochromatique CuK_α). Les anions phosphoriques qu'ils renferment ont été distingués par analyses chromatographique et potentiométrique, et par spectrographie infrarouge. Les résultats obtenus peuvent être groupés en trois ensembles cohérents.

1° Un nouveau composé, $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$, a été isolé. Les distances interréticulaires (en angströms) et les intensités relatives de raies Debye-Scherrer qui le caractérisent sont les suivantes :

4,77 (5); 4,59 (5); 3,81 (5); 3,64 (10); 3,57 (10); 3,40 (5); 3,33 (15); 3,23 (15); 3,14 (20); 3,107 (85); 3,035 (10); 3,065 (10); 2,966 (30); 2,947 (100); 2,828 (80); 2,769 (10); 2,427 (5); 2,414 (15); 2,312 (15); 2,111 (5); 1,912 (5); 1,795 (5); 1,714 (5); 1,632 (5); ....

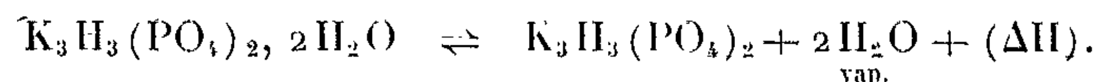
Ce composé se forme lors de la thermolyse d'un orthophosphate de formule $K_3H_3(PO_4)_2$. Un hydrate de cet orthophosphate a été signalé par Berg [2] à 50°C dans le système H_2O-K_2O-P_2O_5. Utilisant les données de cet auteur, nous avons préparé un hydrate de formule $K_3H_3(PO_4)_2$,

$2H_2O$, puis le sel anhydre correspondant. Voici les données Debye-Scherrer qui caractérisent les deux sels :

$K_3H_3(PO_4)_2$, $2H_2O$: 7,69 (10); 5,86 (5); 5,18 (10); 4,87 (20); 4,72 (15); 4,57 (20); 4,31 (5); 3,78 (20); 3,52 (20); 3,46 (10); 3,32 (75); 3,27 (90); 3,24 (35); 3,010 (30); 2,932 (100); 2,841 (20); 2,761 (30); 2,672 (20); 2,561 (60); 2,434 (10); 2,372 (5); 2,342 (5); 2,315 (5); 2,290 (30); 2,265 (5); 2,167 (45); 2,115 (15); 2,101 (10); 2,051 (5); 1,992 (5); 1,953 (50); 1,862 (10); 1,853 (10); 1,524 (10); 1,511 (5); 1,433 (5); ....

$K_3H_3(PO_4)_2$: 4,37 (5); 4,27 (5); 4,05 (5); 3,86 (5); 3,83 (15); 3,73 (5); 3,66 (10); 3,41 (15); 3,35 (20); 3,21 (20); 3,15 (20); 3,070 (100); 3,015 (70); 2,966 (75); 2,910 (10); 2,855 (5); 2,777 (15); 2,712 (10); 2,656 (15); 2,540 (10); 2,459 (5); 2,414 (10); 2,235 (5); 2,184 (15); 2,169 (10); 2,130 (5); ....

La tensiométrie révèle l'existence de l'équilibre mobile :



$$K_3H_3(PO_4)_2,\ 2H_2O \rightleftharpoons K_3H_3(PO_4)_2 + \underset{\text{vap.}}{2H_2O} + (\Delta H).$$

Les tensions de dissociation de l'hydrate sont les suivantes :

t (°C)	19	25	30	35	40	44,5
f (mm de mercure)	2,7	4,3	6,3	8,6	12,3	16,0

ce qui correspond à une univariance dans l'intervalle de température considéré avec $(\Delta H)_{292}^{317} = -12,9$ kcal.mole^{-1}.

La thermolyse à l'air du nouvel orthophosphate anhydre, effectuée avec une montée de température de 10°C/h, se présente comme suit :

a. le sel $K_3H_3(PO_4)_2$ est stable jusque vers 160°C; entre 160 et 200°, la perte de poids enregistrée correspond à la réaction



$$2K_3H_3(PO_4)_2 \rightarrow K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7 + H_2O\nearrow;$$

b. le composé ainsi formé est stable entre 200 et 225°, et se maintient après refroidissement, ce qui permet son étude;

c. une nouvelle perte de poids se produit entre 225 et 400°, avec un ralentissement entre 240 et 270°. Le résidu recueilli au-dessus de 400° est un mélange de triphosphate $K_5P_3O_{10}$ et de métaphosphate de Kurrol. Les produits correspondant à la zone de ralentissement de la décomposition ont été examinés après trempe : ils renferment essentiellement des anions pyrophosphoriques et toujours un peu de métaphosphate.

Or, on sait que la thermolyse du sel $K_3HP_2O_7$ laisse un résidu de triphosphate et de métaphosphate [3]. Si de plus on établit un parallèle avec le sel $K_8H_2(PO_4)_2P_2O_7$ du schéma (I), on peut s'attendre à la formation de pyrophosphate, ce qui est bien le cas. Toutefois, dans nos conditions expérimentales, la réaction qui donne $K_3HP_2O_7$ n'est pas terminée aux températures où ce sel commence à perdre de l'eau à son tour.

Après avoir reconnu que l'orthophosphate $K_3H_3(PO_4)_2$ donne du pyrophosphate $K_3HP_2O_7$ par l'intermédiaire du composé $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$, il importait de rechercher si la réaction inverse est possible. Nous avons donc

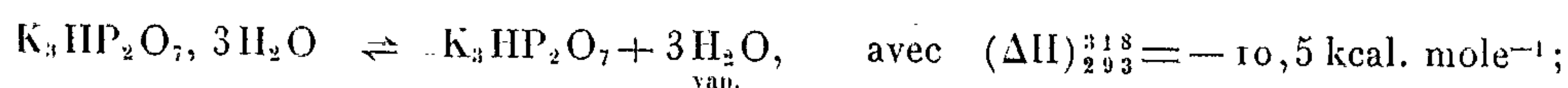
préparé du pyrophosphate tripotassique par une méthode connue [(3), (4)]. Nous avons obtenu ainsi l'hydrate $K_3HP_2O_7, 3H_2O$, signalé ici pour la première fois. Voici les données Debye-Scherrer qui le caractérisent :

8,42 (60); 6,44 (10); 5,14 (5); 4,93 (40); 4,46 (20); 4,22 (60); 3,93 (10); 3,81 (20); 3,66 (10); 3,45 (10); 3,30 (10); 3,21 (15); 2,943 (35); 2,878 (15); 2,830 (30); 2,761 (10); 2,720 (100); 2,673 (10); 2,650 (10); 2,547 (30); 2,482 (30); 2,409 (10); 2,290 (10); 2,237 (15); 2,074 (15); 1,939 (15); ....

En vase clos, l'hydratation du sel $K_3HP_2O_7$ s'effectue sous les pressions partielles de vapeur d'eau suivantes :

t (°C)	20	25	35	40	45
f (mm de mercure)	3,9	5,3	9,2	12,4	15,4

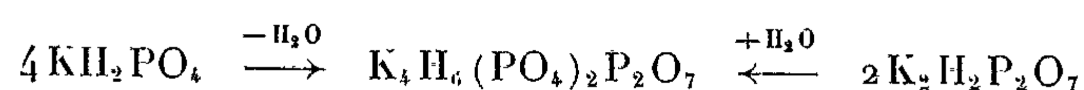
Ces pressions correspondent à l'équilibre univariant



$$K_3HP_2O_7, 3H_2O \rightleftharpoons K_3HP_2O_7 + 3\underset{\text{vap.}}{H_2O}, \quad \text{avec} \quad (\Delta H)_{293}^{318} = -10,5 \text{ kcal. mole}^{-1};$$

Chauffé en tube scellé, l'hydrate fond à 85°C, après quoi une cristallisation intervient vers 120-125° avec prise en masse complète. Ramenée à 20°C, la masse cristalline s'est révélée être du sel $K_3H_3(PO_4)_2, 2H_2O$. Les anions pyrophosphoriques ont donc bien été hydrolysés en anions orthophosphoriques. Mais le composé intermédiaire $K_6H_4(PO_4)_2P_2O_7$ n'est pas révélé dans ces conditions.

2° Le composé $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$, déjà signalé par Thilo (5), puis par Boullé (6), doit faire partie de la série que nous considérons. Deux modes de formation sont connus, schématiquement :



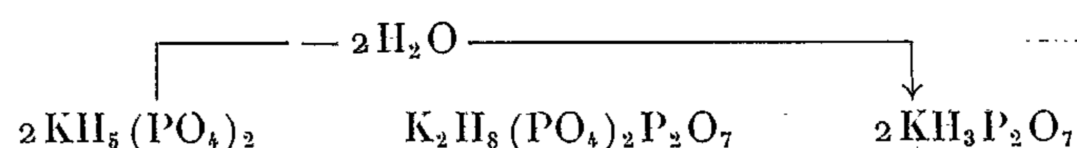
$$4KH_2PO_4 \xrightarrow{-H_2O} K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7 \xleftarrow{+H_2O} 2K_2H_2P_2O_7$$

Il s'agit là de réactions partielles ou parasites dans les conditions expérimentales utilisées lors de la pyrolyse de l'orthophosphate (6), ou de celle du pyrophosphate (7).

Nous avons mis au point une méthode de préparation du composé intermédiaire en utilisant l'hydrolyse du pyrophosphate. La matière première est l'hydrate $K_2H_2P_2O_7$, $1/2\,H_2O$. Nous en chauffons 2 g dans des tubes scellés de 3 cm³ de volume utile. Après quelques jours à des températures comprises entre 150 et 190°C, on recueille du sel $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$ de degré de pureté satisfaisant. Au-dessus de 200°, du métaphosphate est formé en proportion croissante avec la température.

Le sel $K_4H_6(PO_4)_2P_2O_7$ préparé de la sorte se décompose spontanément à l'atmosphère à 20°C, et ceci d'autant plus vite qu'il a été obtenu à température plus basse. Cette décomposition, qui donne le mélange $2KH_2PO_4 + K_2H_2P_2O_7$, ne se produit pas si les échantillons sont conservés en atmosphère sèche.

3° Par analogie avec ce qui précède, un sel de formule $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ devrait exister comme intermédiaire entre le pyrophosphate $KH_3P_2O_7$ et l'orthophosphate $KH_5(PO_4)_2$. Une thermolyse sous vide de ce dernier a déjà été décrite ([8]). Si la fusion est évitée, l'opération laisse un résidu cristallin et se solde par un départ de vapeur d'eau qui correspond sensiblement à la formation de pyrophosphate monopotassique :



Par évaporation lente de solutions aqueuses de composition convenable, nous avons recueilli des cristaux possédant un diagramme Debye-Scherrer très voisin de celui attribué ci-dessus au sel $KH_3P_2O_7$, mais auxquels revient la formule $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$ d'après les résultats d'analyses. Il n'est pas exclu que les structures cristallines des deux sels $KH_3P_2O_7$ et $K_2H_8(PO_4)_2P_2O_7$, qui ne diffèrent entre eux que par une fraction d'eau de constitution facile à éliminer, et dans lesquels le nombre de liaisons hydrogène possibles par anion est élevé, soient assez étroitement apparentées. Il est possible aussi que l'organisation du réseau cristallin de l'un à partir de celui de l'autre se fasse avec lenteur ou difficulté. Les résultats dont nous disposons actuellement ne nous permettent pas de trancher ce problème.

En résumé, nous avons isolé et caractérisé deux composés réticulaires répondant à la formule générale $K_{10-n}H_n(PO_4)_2P_2O_7$, avec $n = 2$ et 4. Nous donnons une méthode de préparation d'un troisième avec $n = 6$. L'existence d'un quatrième avec $n = 8$ paraît probable. Nous pensons que cette première série, dont chaque terme représente une étape intermédiaire définie entre un phosphate moins condensé et un phosphate plus condensé, n'est pas unique. Il en existe sans doute d'autres, avec des rapports PO_4/P_2O_7 différents de 2, ou bien qui impliquent d'autres anions phosphoriques plus ou moins condensés, en particulier dans le cas de cations de rayons et de charges différents de ceux du potassium.

([1]) SILBER et BRUN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4223.
([2]) BERG, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1938, p. 161.
([3]) VERDIER, DORÉMIEUX-MORIN et BOULLÉ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 917.
([4]) LAUFFENBURGER, *Thèse*, Strasbourg, 1932.
([5]) THILO et GRUNZE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 262.
([6]) BOULLÉ, DOMINÉ-BERGÈS et MORIN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1772.
([7]) MORIN, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1961, p. 1734.
([8]) SILBER et NORBERT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4023.

(Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'oxyde azotique,* NO, *comme agent de diazotation. Application de la méthode à des anilines trisubstituées en* 2.4 *et* 6. Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Jean-Claude Vernières**, présentée par M. Charles Dufraisse.

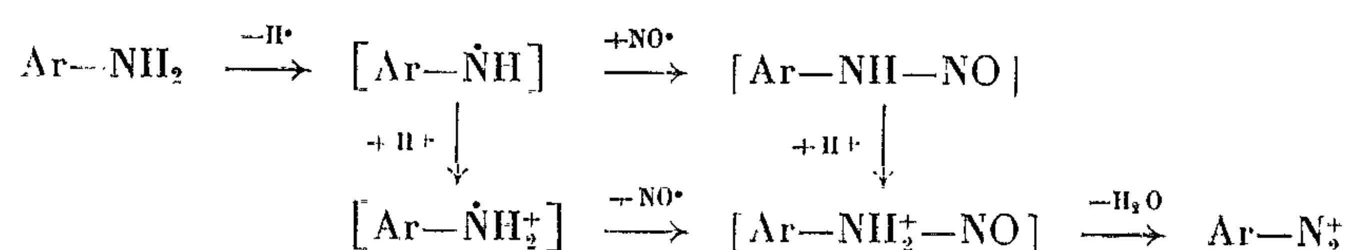
La triphényl-2.4.6 aniline, I *a*, et la tritertiobutyl-2.4.6 aniline, I *b*, peuvent être transformées en sels de diazonium cristallisés par simple barbotage de NO dans leurs solutions éthérées. Le sel très instable, obtenu dans le second cas, réagit instantanément avec les nucléophiles en fournissant divers dérivés nouveaux du tritertiobutyl-1.3.5 benzène.

La diazotation peut parfois être réalisée avantageusement par simple action de l'oxyde azotique, à l'abri de l'air, sur une amine libre ou salifiée, en milieu éthéré. Nous l'avons montré pour la première fois avec l'amino-9 phényl-10 anthracène [(1), *a*] qui se trouve oxydé lorsqu'on utilise les réactifs classiques, l'acide nitreux ou ses dérivés. La diazotation par NO semblait par suite convenir aux amines très oxydables et nous avons supposé qu'elle impliquait une réaction de NO sur un radical, neutre ou chargé, formé par oxydation de l'amine [*voir* schéma et (1), *b*]. En série benzénique, il est connu que l'encombrement accroît la stabilité de tels radicaux [(2), (3)] et c'est pourquoi nous avons soumis à titre d'exemples à notre méthode de diazotation, la triphényl-2.4.6 aniline, I *a*, et la tritertiobutyl-2.4.6 aniline, I *b*.

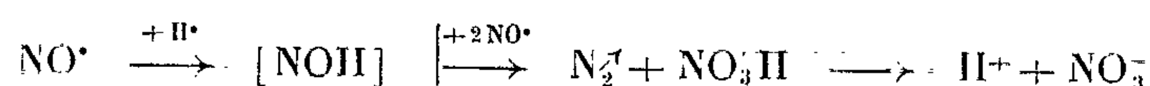
Nous avons bientôt constaté que le barbotage d'un courant d'oxyde azotique dans une solution éthérée de I *a*, maintenue à l'abri de l'air, détermine la formation quasi-instantanée d'un précipité jaune qui doit être considéré comme étant le *nitrate* de *triphényl*-2.4.6 *benzène diazonium*, II *a*, $C_{24}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 164-165° (déc.), d'après les données de l'analyse élémentaire et le spectre d'absorption infrarouge ($\nu_{N\equiv N}$: 2 235 cm^{-1}). Par agitation avec une solution de HBF_4 à 34 %, ce nitrate peut être transformé en fluoborate, III *a*, $C_{24}H_{17}N_2BF_4$, cristaux jaune brillant, F_{inst} 186-187° (déc.). L'un et l'autre de ces sels copulent avec le β-naphtolate de sodium, en solution dans l'éthanol ou l'acétonitrile, en fournissant presque intégralement l'azoïque, IV *a*, $C_{34}H_{24}N_2O$, cristaux rouges, F_{inst} 236° (éthanol).

Schéma théorique de la diazotation par NO.

1° *Formation du cation diazonium :*



2° *Formation de l'anion nitrate :*



Une question nouvelle soulevée par cette expérience de diazotation est celle de l'origine de l'anion nitrate qui se retrouve dans le sel de diazonium. Il nous semble logique d'envisager pour l'instant qu'il résulte de l'oxydation par NO du nitroxyle, NOH, formé dans l'étape d'oxydation de l'amine, selon un processus déjà postulé en phase vapeur ([4]) [*voir* schéma].

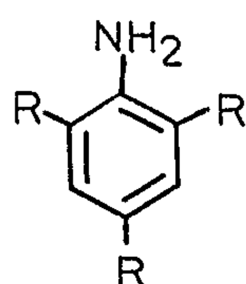
La diazotation s'effectue également lorsqu'on fait agir NO sur une suspension dans l'éther du chlorhydrate de l'amine I *a*, mais ceci ne présente pas d'avantage, le rendement en sel de diazonium isolé dépassant déjà 90 % avec l'amine libre.

Bien que les sels de diazonium correspondants n'aient jamais été isolés, l'amine I *a* est susceptible d'être diazotée par la méthode aux nitrites en milieu acide ([2]). Nous avons pris soin de vérifier que la réaction du nitrite d'amyle en solution acétique sur le chlorhydrate de I *a*, suivie d'un traitement à HBF_4, conduit à un fluoborate identique au précédent, III *a*. C'est donc la grande simplicité de passage au sel de diazonium à l'état cristallisé, qui, dans le cas présent, fait la supériorité de la méthode à l'oxyde azotique sur les méthodes aux nitrites.

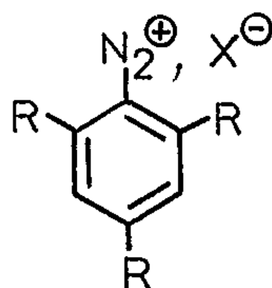
Nous en avons pris avantage pour réaliser sur le nitrate II *a* diverses transformations classiques; ainsi l'action du chlorure cuivreux nous a-t-elle conduits, selon qu'on l'effectue dans l'acétonitrile ou dans l'eau, au chloro-triphényl-2.4.6 benzène, VI *a*, $C_{24}H_{17}Cl$, F_{inst} 122° (éthanol) ([5]) ou à l'azo-triphényl-2.4.6 benzène, V *a*, $C_{48}H_{34}N_2$, F_{inst} 206-207° (acétonitrile) (Rdt 60 %), récemment obtenu par oxydation de I *a* à l'aide de PbO_2 ([6]). Par ailleurs, le chauffage dans le vide du fluoborate III *a* fournissait le fluoro-triphényl-2.4.6 benzène, VII *a*, $C_{24}H_{17}F$, cristaux incolores, F_{inst} 169-170° (éthanol) (Rdt 80 %), qui n'était pas décrit.

Du point de vue pratique, c'est dans le cas de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline I *b* que la diazotation par NO se révèle la plus indispensable à l'heure présente. En effet, si la diazotation de cette base par les nitrites en milieu acide semble s'effectuer, au moins partiellement, elle fournit un cation diazonium qui, dans les conditions de la réaction, se dérobe à toutes les tentatives d'isolement ou même de mise en évidence. L'application de la méthode aux nitrites dans divers milieux nous a toujours conduits à des mélanges complexes de produits. Ainsi, après action du nitrite d'isoamyle sur le chlorhydrate de I *b* en suspension acétique, nous avons pu déceler la présence de quatre produits principaux. Deux d'entre eux provenaient manifestement d'une désalcoylation de la base suivie de substitution; il s'agit de la nitro-4 ditertiobutyl-2.6 aniline, XI *b*, F_{inst} 259-260° ([7]) et d'un sel de diazonium correspondant à une chloro-ditertiobutylaniline intermédiairement formée et dont nous n'avons pas pour l'instant précisé la structure. Ce sel de diazonium a été caractérisé par copulation sur le β-naphtolate de sodium (azoïque : $C_{24}H_{27}N_2OCl$, cristaux orangés, F_{inst} 127°). Les deux autres composés, nouveaux, étaient le chloro-tritertiobutyl-2.4.6 benzène, VI *b*, $C_{18}H_{29}Cl$, F_{inst} 162° (méthanol)

et l'acétoxy-tritertiobutyl-2.4.6 benzène, X *b*, $C_{20}H_{32}O_2$, F_{inst} 109-110° (méthanol). Leur formation pouvait s'expliquer par une décomposition du cation diazonium attendu, avec perte d'azote et réaction du carbocation résultant sur les nucléophiles présents dans le milieu.

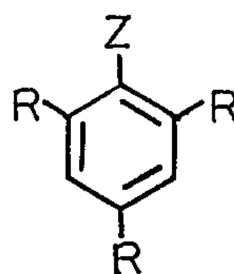


I



II, $X^{\ominus} = NO_3^{\ominus}$

III, $X^{\ominus} = BF_4^{\ominus}$



IV, Z = -N=N-[α-$C_{10}H_6$-OH-β]

V, Z = -N=N-$C_6H_2(C_6H_5)_3$

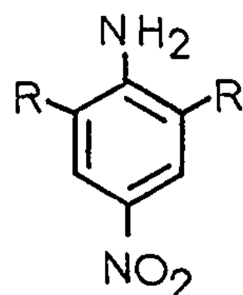
VI, Z = -Cl

VII, Z = -F

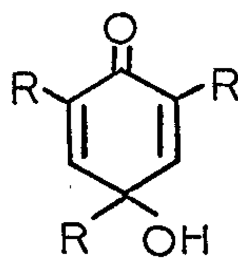
VIII, Z = -OH

IX, Z = -OCH_3

X, Z = -$OCOCH_3$



XI



XII

avec *a*, R = C_6H_5 ; *b*, R = $C(CH_3)_3$

Contrastant avec la complexité de ces transformations, le barbotage d'oxyde azotique, à l'abri de l'air, dans une solution éthérée de I *b* s'accompagne de la précipitation presque immédiate d'un produit incolore qui doit être constitué essentiellement par le *nitrate de tritertiobutyl*-2.4.6 *benzène diazonium*, II *b*, $C_{18}H_{29}N_3O_3$. Il présente en effet dans l'infrarouge l'absorption caractéristique de la liaison N≡N à 2 230 cm^{-1} et, de plus, nous avons réussi à le copuler *in situ* sur le β-naphtol en ajoutant rapidement au précipité une solution de β-naphtolate de sodium dans l'acétonitrile. Le traitement ultérieur conduit à un composé orangé, F_{inst} 176-177° (éthanol) (Rdt 60 %), qui est bien l'azoïque IV *b*, $C_{28}H_{36}N_2O$, car il est scindé par hydrogénation, à l'aide du zinc dans l'acide acétique, en tritertiobutylaniline et amino-1 naphtol-2.

L'instabilité de ce sel de diazonium est dénotée par l'atténuation rapide de son absorption caractéristique en infrarouge lorsqu'on le conserve dans l'atmosphère du laboratoire. Cette instabilité s'étend sans doute au fluoborate correspondant, III *b*, car celui-ci n'a pu être isolé; l'addition au précipité d'une solution aqueuse à 34 % de HBF_4 conduisant à un mélange de produits dans lequel domine le fluoro-tritertiobutyl-2.4.6

benzène, VII *b*, $C_{18}H_{29}F$, F_{inst} 116° (méthanol) (Rdt 30 %), qui n'était pas connu et qu'on sépare facilement par filtration sur alumine.

L'espoir d'une stabilisation par formation d'un sel double avec $ZnCl_2$ devait lui aussi être abandonné; l'addition d'une solution éthérée de $ZnCl_2$ au précipité déclenche, en effet, une réaction immédiate aboutissant essentiellement au dérivé chloré VI *b*.

De telles décompositions traduisent la sensibilité du cation diazonium à l'attaque des nucléophiles; celle-ci se trouve d'ailleurs ultérieurement démontrée par les transformations que déterminent l'eau et les alcools. Ainsi, l'addition d'eau au précipité, maintenu sous éther, provoque-t-elle une vive effervescence et l'on sépare du mélange résultant deux produits principaux : le tritertiobutyl-2.4.6 phénol, VIII *b*, F_{inst} 129-130° (8) (Rdt 20 %), et le quinol XII *b*, F_{inst} 134-135° (9) (Rdt 16 %), dérivé d'oxydation qu'on retrouve, en proportions variables, dans beaucoup des réactions du sel II *b*. De la même manière, l'action du méthanol sur le précipité fournit un composé nouveau, le tritertiobutyl-2.4.6 anisole, IX *b*, $C_{19}H_{32}O$, F_{inst} 108-109° (méthanol) (Rdt 70 %).

La présente extension de la méthode de diazotation par l'oxyde azotique à des amines de la série benzénique montre à nouveau son aptitude à la préparation de sels de diazonium peu stables, très sensibles à l'action des réactifs nucléophiles. Elle suggère évidemment d'en rechercher les limites d'utilisation et d'en mieux préciser le mécanisme.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) J. Rigaudy et J. Barcelo, *Comptes rendus*, 258, 1964, *a*. p. 1529; *b*. p. 4799.
(2) K. Dimroth, F. Kalk et G. Neubauer, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2058.
(3) E. J. Land et G. Porter, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3540.
(4) E. A. Arden et L. Phillips, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 354.
(5) M. Saure, Dissertation Univ. Marburg/Lahn, 1959; *voir* aussi : K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell et K. Schlömer, *Ann. Chem.*, 624, 1959, p. 51.
(6) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5467.
(7) J. Burgers, W. Van Hartingsveldt, J. Van Keulen. P. E. Verkade, H. Visser et B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 1327.
(8) G. H. Stillson, D. W. Sawyer et C. K. Hunt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 303.
(9) E. Müller et K. Ley, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 601.

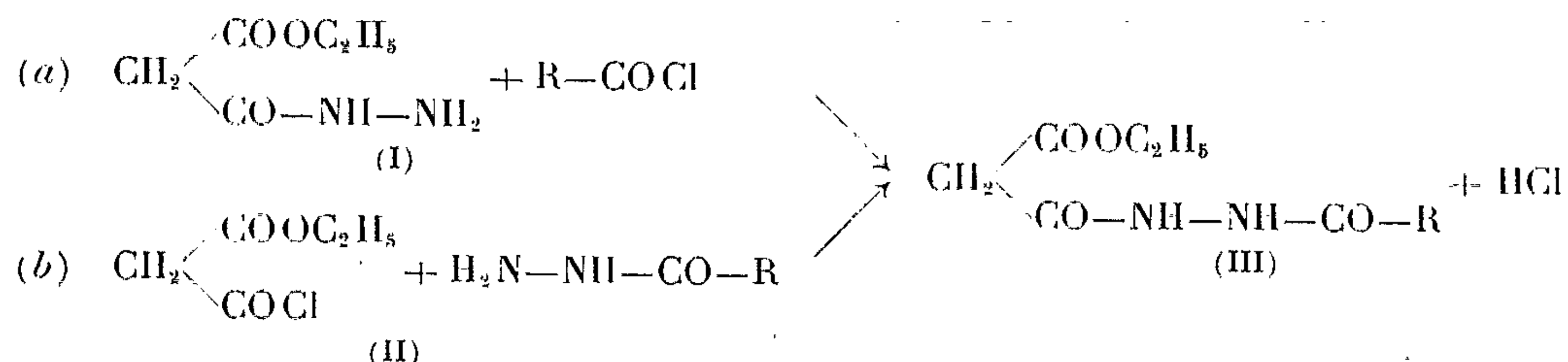
(*Laboratoire de Chimie organique*
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des hydrazides dérivant de l'acide malonique. Synthèse de dérivés de l'acide oxodiazole*-1.3.4 *éthyloïque*-2. Note (*) de MM. **Raymond Quelet** et **René Milcent**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du chlorure-ester de l'acide malonique sur les hydrazides conduit, avec de bons rendements, aux esters des N' acylmono-hydrazides de l'acide malonique. On passe ensuite aux oxodiazoles correspondants par déshydratation sur P_2O_5 dans des solvants appropriés.

Les esters hydrazides N' alcoylés ou arylés dérivant de l'acide malonique et répondant à la formule $R—NH—NH—CO—CH_2—CO_2—C_2H_5$ sont bien connus et ont été synthétisés par différentes méthodes (¹). Il n'en est pas de même des N'-acylhydrazides correspondants (III) dont on ne trouve aucun représentant dans la littérature chimique.

Cependant, *a priori*, leur préparation semble facile et l'on voit immédiatement deux voies d'accès possibles :



A l'usage, la première s'avère impraticable car, lorsqu'on cherche à préparer l'hydrazide (I), on obtient presque exclusivement le dihydrazide malonique. Il reste la voie (*b*) qui utilise comme produit de départ le chlorure d'éthoxy-malonyle qui s'obtient dans de bonnes conditions par la méthode de Morgan et Walton (²). Elle présente elle-même des difficultés car la réaction entre le chlorure (II) et un hydrazide qui ne s'effectue qu'à chaud est assez capricieuse et nécessite l'emploi d'un solvant approprié. Nous avons trouvé que les solvants réactionnels donnant les meilleurs résultats étaient le chloroforme pour les hydrazides d'acides aliphatiques et pour l'isonicotinyl-hydrazide, le benzène pour le benzoyl-hydrazide et le toluène ou le xylène pour les hydrazides des acides benzoïques substitués.

Le mode opératoire utilisé est le suivant : au mélange hydrazide (0,1 mole), solvant (250 ml), porté à ébullition, on ajoute goutte à goutte, en agitant, le chlorure d'éthoxy-malonyle (0,1 mole). On observe l'apparition d'un trouble blanc qui disparaît lentement en même temps qu'il y a dégagement de HCl. Après cessation de ce dégagement on continue à chauffer pendant une demi-heure. Avec les hydrazides aromatiques le produit cristallise par refroidissement, avec les aliphatiques, il est en général nécessaire de chasser le solvant et de recristalliser dans l'acétate d'éthyle.

Les rendements, dans ces conditions, sont bons (70 à 90 %), sauf dans le cas de l'isonicotinyl hydrazide. Avec ce dernier il est nécessaire, pour éviter la résinification, d'opérer en présence d'un carbonate alcalino-terreux pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé.

Tous les composés ainsi obtenus (*voir* tableau I) sont des hydrazides N-N' diacylés. Cette structure est confirmée par toutes leurs propriétés et par l'étude des spectres infrarouges.

TABLEAU I.

Hydrazides : R—CO—NH—NH—CO—CH_2—CO—R'.

[(III) : R' = OC_2H_5 ; (IV) : R' = OH ; (V) : R' = NH_2.]

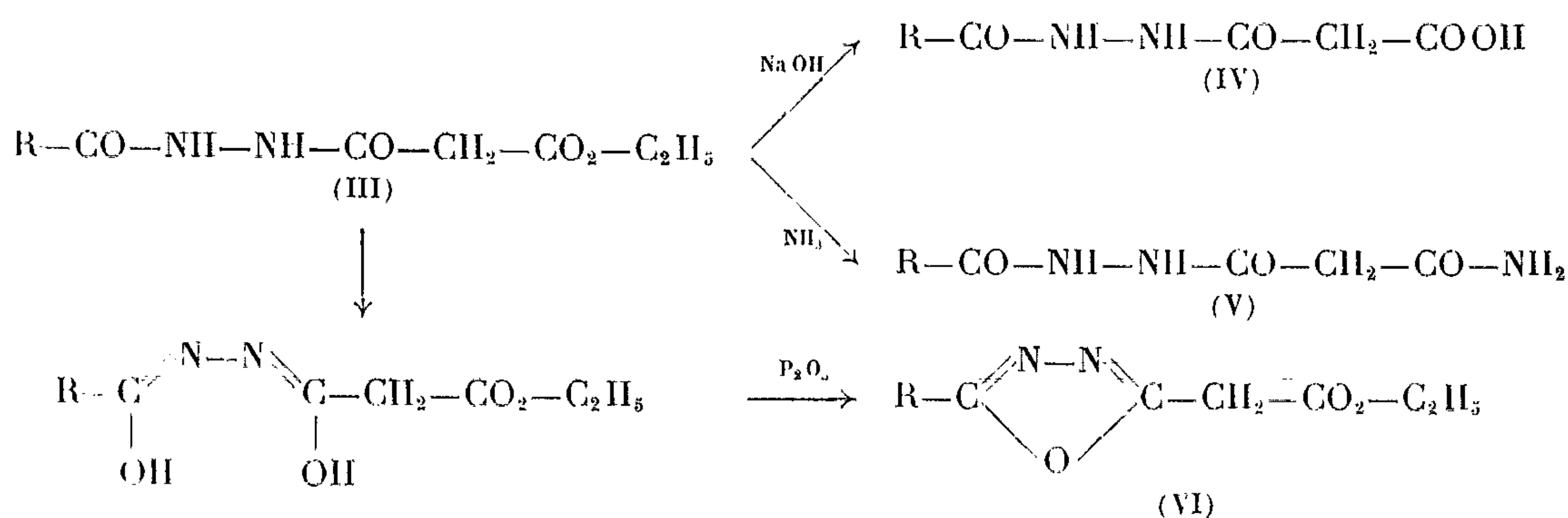
					Analyses.							
					Calculé (%).				Trouvé (%).			
Structure.	R.	Formule brute.	F (°C).	Rdt (%).	C.	H.	N.	Br.	C.	H.	N.	Br.
(III *a*)...	CH_3	$C_7H_{12}O_4N_2$	115	85	44,6	6,4	14,9	–	44,3	6,2	15,2	–
(V *a*)...	CH_3	$C_5H_9O_3N_3$	169	95	37,7	5,7	26,4	–	37,5	5,8	26,5	–
(III *b*)...	C_2H_5	$C_8H_{14}O_4N_2$	102	75	47,5	7,0	13,9	–	47,9	7,0	14,2	–
(V *b*)...	C_2H_5	$C_6H_{11}O_3N_3$	183	89	41,6	6,4	24,3	–	41,2	6,5	24,3	–
(III *c*)...	C_3H_7	$C_9H_{16}O_4N_2$	120,5	65	50,0	7,4	13,0	–	50,2	7,5	13,3	–
(V *c*)...	C_3H_7	$C_7H_{13}O_3N_3$	200	85	44,9	7,0	22,4	–	44,5	7,0	22,7	–
(III *d*)...	C_5H_5N	$C_{11}H_{13}O_4N_3$	152	52	52,6	5,2	16,7	–	52,9	5,5	17,0	–
(III *e*)...	C_6H_5	$C_{12}H_{14}O_4N_2$	130,5	92	57,6	5,6	11,2	–	57,7	5,9	11,36	–
(IV *e*)...	C_6H_5	$C_{10}H_{10}O_4N_2$	180 (déc.)	66	54,0	4,5	12,6	–	54,2	4,7	12,7	–
(V *e*)...	C_6H_5	$C_{10}H_{11}O_3N_3$	194	92	54,3	5,9	19,0	–	54,5	5,8	19,0	–
(III *f*)...	*p*-C_6H_4—NO_2	$C_{12}H_{13}O_6N_3$	180	80	48,6	4,7	14,2	–	48,3	5,0	14,3	–
(III *g*)...	*m*-C_6H_4—NO_2	»	152	77	»	»	»	–	48,6	5,2	13,7	–
(III *h*)...	*p*-C_6H_4—Br	$C_{12}H_{13}O_4N_2Br$	159	85	43,8	4,0	8,5	24,3	44,3	3,8	8,7	24,1
(III *i*)...	*m*-C_6H_4—Br	»	128	80	»	»	»	»	43,6	4,2	8,7	24,5
(IV *h*)...	*p*-C_6H_4—Br	$C_{10}H_9O_4N_2Br$	200 (déc.)	91	40,0	3,0	9,3	26,6	40,2	3,2	9,5	26,7
(III *j*)...	*o*-C_6H_4—OH	$C_{12}H_{14}O_5N_2$	155	88	54,1	5,3	10,5	–	54,2	5,4	10,5	–

TABLEAU II.

Oxodiazoles — 1. 3. 4 (VI).

					Analyses.							
					Calculé (%).				Trouvé (%).			
Structure.	R.	Formule brute.	F (°C).	Rdt (%).	C.	H.	N.	Br.	C.	H.	N.	Br.
(VI *a*)...	CH_3	$C_7H_{10}O_3N_2$	Liquide E_2 103	55	49,9	5,9	16,5	–	49,7	6,1	16,6	–
(VI *b*)...	C_6H_5	$C_{12}H_{12}O_3N_2$	74	91	62,1	5,2	12,1	–	61,9	5,4	12,2	–
(VI *c*)...	*p*-C_6H_4—NO_2	$C_{12}H_{11}O_5N_3$	120	34	52,0	4,0	15,1	–	52,2	4,4	15,0	–
(VI *d*)...	*p*-C_6H_4—Br	$C_{12}H_{11}O_3N_2Br$	80	73	46,3	3,5	9,0	25,7	46,8	3,8	9,1	26,1
(VI *e*)...	*o*-C_6H_4—OH	$C_{12}H_{12}O_4N_2$	95	72	58,1	4,8	11,3	–	58,2	5,0	11,1	–

Parmi les propriétés étudiées, nous ne mentionnerons ici que l'hydrolyse ménagée fournissant les N'-acyl monohydrazides maloniques (IV), l'action de NH_3 qui conduit aux amides correspondants (V) et, enfin, la cyclo-déshydratation par P_2O_5 qui nous a permis d'aboutir à une nouvelle série de dérivés de l'oxo-diazole-1.3.4 (VI).



Hydrolyse ménagée; passage aux N'-*acyl monohydrazides maloniques* (IV). — La transformation s'effectue en agitant à froid (entre 0 et 10°) l'ester hydrazide (III) en suspension dans la soude aqueuse.

Après dissolution on neutralise par HCl. Si l'on a affaire à un aroyl-hydrazide l'acide libéré cristallise facilement et peut être obtenu l'état pur. Si R est aliphatique ou pyridinique, l'acide hydrazide est très soluble dans l'eau et difficile à purifier.

Ces acides sont peu stables et se décarboxylent au-dessus de 150° pour donner les N-acétyl N'-acylhydrazides correspondants.

A chaud, en milieu acide ou basique, l'hydrolyse est totale et libère l'hydrazine.

Action de l'ammoniac : passage aux amides des N'-*acylmonohydrazides maloniques* (V). — Par leur fonction ester les hydrazides (III) réagissent à la température ordinaire sur l'ammoniac en solution hydroalcoolique. Après un contact de 48 h, on isole le produit par évaporation des solvants et recristallisation du résidu dans l'alcool.

Préparation des esters des acides alcoyl (*et aryl*)-5 *oxodiazoles*-1.3.4 *éthyloïques*-2 (VI). — La réaction de déshydratation qui permet de passer des N-N'-diacylhydrazides aux oxodiazoles-1.3.4 correspondants a été indiquée par Stollé et Fœrster ([3]). Le mode opératoire utilisé consiste à chauffer sous vide entre 100 et 250°, suivant les cas, un mélange de P_2O_5 et de diacylhydrazide. Les rendements signalés sont faibles. Dans notre cas, en opérant dans ces conditions, ils sont nuls.

Après une série d'essais, nous avons mis au point une technique permettant de réaliser la cyclisation avec des rendements satisfaisants. Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant on introduit l'acylhydrazide ester malonique additionné de trois fois son poids de P_2O_5.

On ajoute un solvant anhydre : toluène ou xylène si R—CO est aromatique, trichloroéthane s'il est aliphatique (200 ml pour 1/10 de mole de l'hydrazide). On chauffe ensuite doucement en agitant pour atteindre l'ébullition du solvant qu'on maintient jusqu'à jaunissement du mélange. On verse alors le contenu du ballon sur la glace et extrait par les procédés habituels.

Les oxodiazoles obtenus sont liquides si R est aliphatique, le premier terme distille sans décomposition sous vide poussé; si R est aromatique, ils sont solides et cristallisent en fines aiguilles incolores.

L'étude de leurs spectres infrarouges qui sera détaillée dans une autre publication confirme leur structure. Ils possèdent des propriétés chimiques intéressantes car le groupe méthylène conserve dans leur molécule une réactivité comparable à celle qu'il possède dans le malonate d'éthyle.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) E. Fischer et F. Passmore, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 22, 1889, p. 2734; A. Michaelis et R. Burmeister, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 25, 1892, p. 1506; Curtins, Shofer et Schwann, *J. pr. Chem.*, 51, (2), 1895, p. 187.

(2) G. T. Morgan et E. Walton, *J. Chem. Soc.*, (2), 1931, p. 1744.

(3) Stollé et Fœrster, *J. pr. Chem.*, 69, (2), 1904, p. 382.

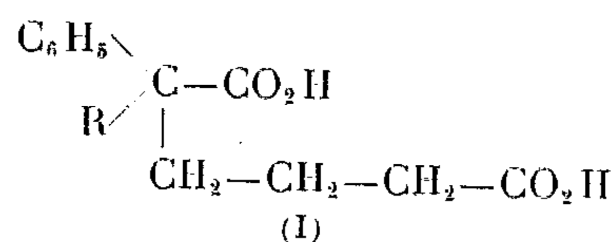
(Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les acides adipiques α-phénylés α-substitués et les cyclopentanones correspondantes.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Jacques Rabadeux**, présentée par M. Georges Champetier.

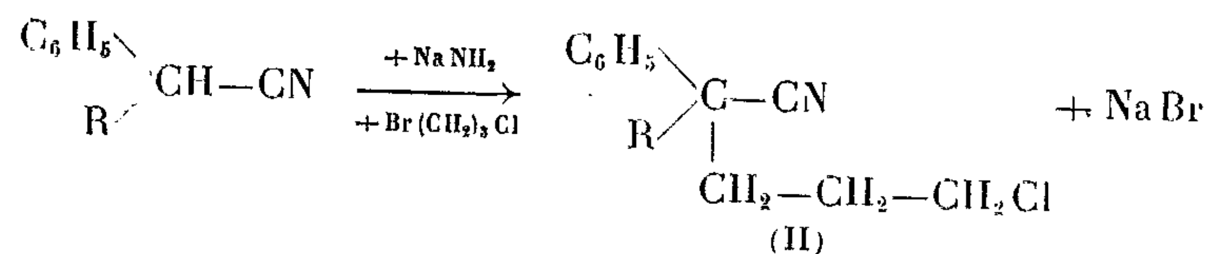
Dans le présent travail il est décrit les préparations de deux nouveaux termes du type acide adipique α, α-disubstitué : l'acide α-phényl α-*n*.propyladipique et l'acide α-phényl α-benzyladipique, ainsi que celles d'un certain nombre de leurs dérivés, notamment les cyanocyclopentanimines et cyclopentanones correspondantes.

C'est en 1944 ([1]) qu'est mentionnée, pour la première fois, la préparation d'un acide adipique α, α-disubstitué par au moins un radical phénylé : l'acide α-phényl α-méthyladipique. Mais cette indication était donnée d'une manière tout épisodique, le but principal des auteurs de ce travail étant d'obtenir des composés à noyau cyclopentanotétraline pour l'étude de leurs propriétés physiologiques.

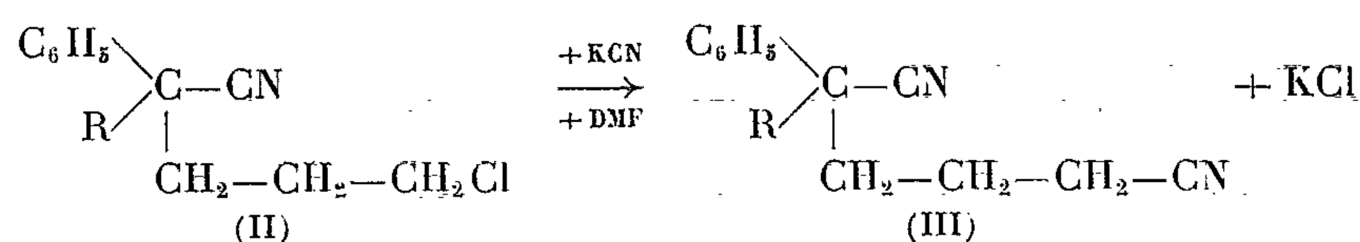
Par la suite, en 1953, l'un d'entre nous [([2]), ([3])] indiquait la préparation de l'acide α, α-diphényladipique, non encore connu, par l'intermédiaire de la diphénylcyclopentanimine, isolée très peu de temps auparavant par Easton et Nelson ([4]). En 1958, le dinitrile α-phényl α-éthyladipique était signalé et transformé en cyclopentanone correspondante sans que sa saponification en diacide ait été tentée par les auteurs ([5]). C'est en se basant sur ces divers travaux et sur quelques autres [([6]), ([8])] qu'il nous a semblé intéressant de préparer systématiquement, en vue de l'étude de leurs propriétés, notamment de la tendance de leurs dérivés à la cyclisation, d'autres acides α-phénylés α-substitués du type (I), le radical R pouvant être un radical alkylé, phénoalkylé ou cyclanique :



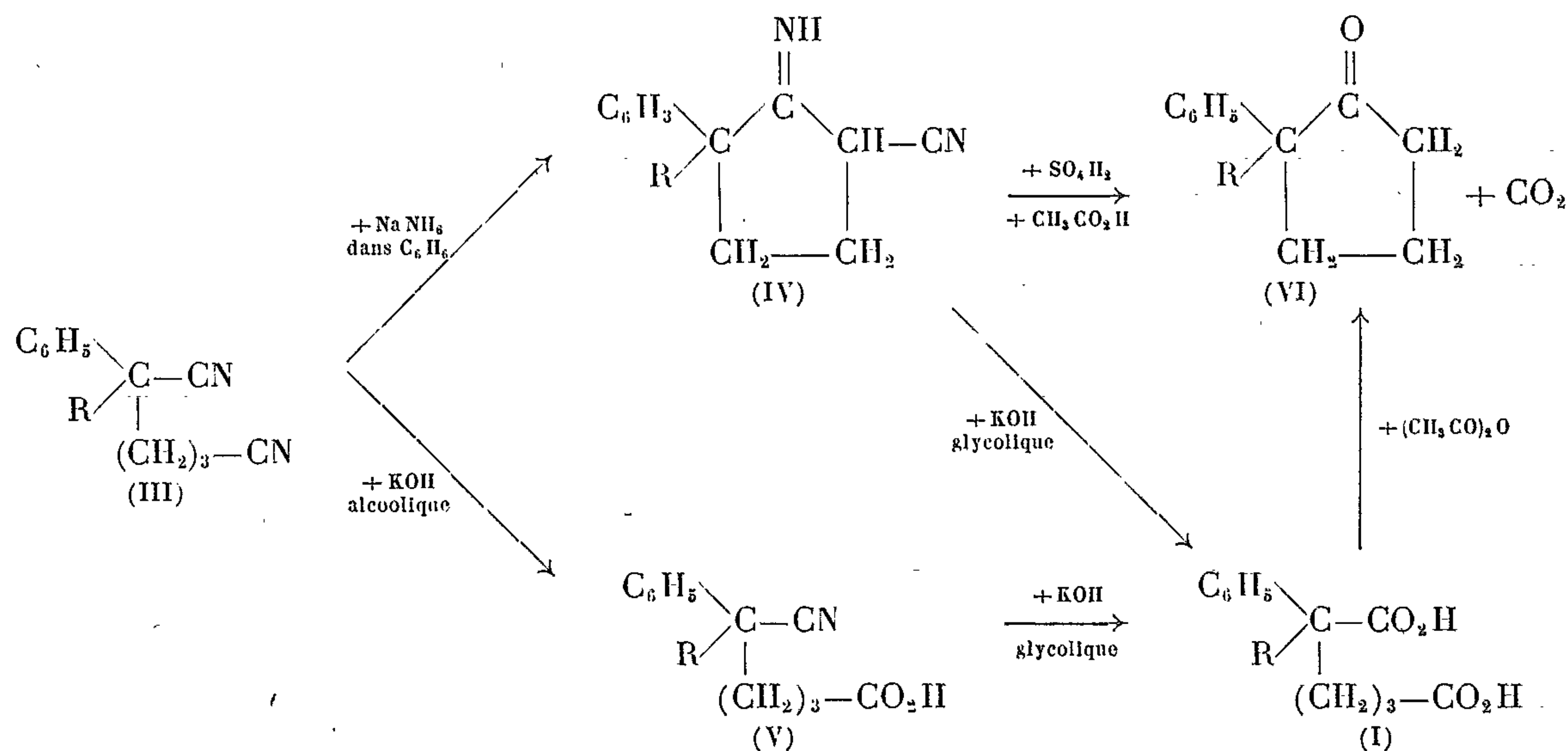
Le meilleur processus de ces diverses préparations a été finalement le suivant. Un cyanure de benzyle α-substitué est sodé à l'aide de $NaNH_2$, au sein du benzène anhydre, et mis ensuite à réagir à froid, à 0°, avec un large excès de chloro-1 bromo-3 propane, d'après la technique indiquée récemment par l'un d'entre nous ([7]), ce qui conduit par semi-réaction à un nitrile δ-chloré (II) d'après :



Ce dernier, à son tour, sans qu'il soit nécessaire généralement de l'isoler à l'état pur, est traité par une solution de KCN dans le diméthylformamide (D. M. F.) pour être transformé en dinitrile adipique disubstitué (III) suivant :



Deux voies s'offrent alors pour parvenir aux diacides cherchés (I). Ou, comme il en a été le cas pour la préparation de l'acide α, α-diphényladipique [(2), (3)], on cyclise les dinitriles sous l'influence de $NaNH_2$, en milieu benzénique, en les cyclopentanimines isomères (IV) qu'on isole avec d'excellents rendements sous forme cristallisée; et celles-ci sont ensuite saponifiées directement par la potasse glycolique en diacide (I). Ou bien, le dinitrile est saponifié en deux temps, d'abord par la potasse alcoolique ce qui donne l'acide-nitrile (V), puis par la potasse glycolique pour aboutir au diacide (I) :



Il est à noter que les cyanocétimines (IV), traitées par l'acide sulfurique en milieu acétique, sont assez rapidement hydrolysées avec décarboxylation en cyclopentanones α, α-disubstituées (VI); si bien, qu'au point de vue du rendement global, la première voie est préférable. En effet, elle permet d'obtenir la cyclopentanone (VI) à partir des portions cristallisées de la cyanocyclopentanimine (IV) et en même temps d'isoler le diacide (I) par saponification glycolique des eaux mères de cristallisation de cette dernière.

Il est à remarquer d'ailleurs qu'il est également possible d'obtenir les cyclopentanones (VI), par décarboxylation, en traitant, à une température suffisamment élevée, les diacides (I) par l'anhydride acétique suivant une technique précédemment indiquée à propos de l'acide α, α-diphényladipique ([3]).

La préparation des dinitriles (III) et des cyanocyclopentanimines (IV) a été réalisée dans le cas de R = n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, C_6H_{11} (cyclohexyle), C_6H_5—CH_2 et C_6H_5—CH_2—CH_2. Les cyanocétimines (IV) sont toutes cristallisées, sauf dans le cas où R = n-C_5H_{11}, dans lequel nous n'avons obtenu qu'une masse pâteuse à point de fusion peu net.

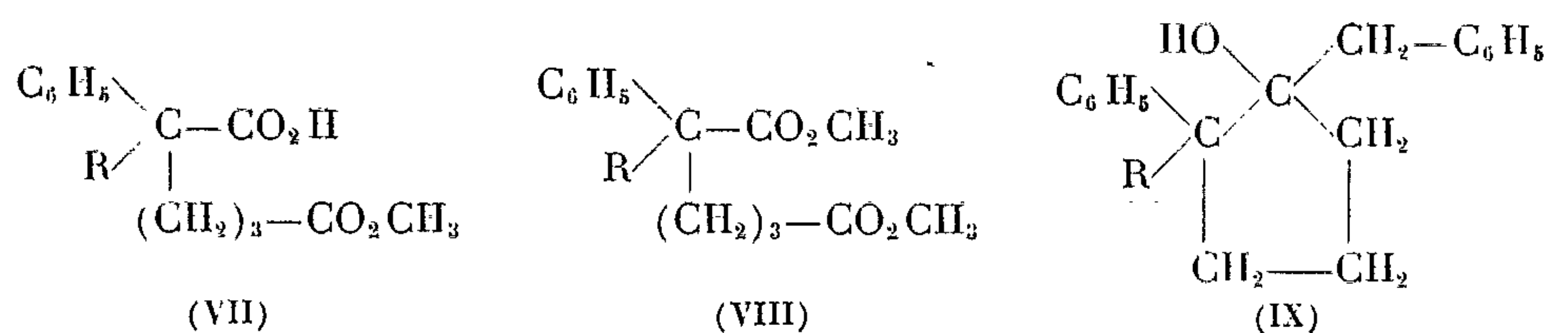
On trouvera dans le tableau I les constantes des divers produits (III) ou (IV) ainsi isolés.

TABLEAU I.

R.	Formule brute.	Dinitriles (III). É (°C/mm Hg).	Dinitriles (III). F (°C).	Cyanocyclopentanimines (IV). F (°C).
n-C_3H_7	$C_{15}H_{18}N_2$	$154/_{0,5}$	74-75	151
n-C_4H_9	$C_{16}H_{20}N_2$	$172\text{-}173/_{1,5}$	9-12	100
n-C_5H_{11}	$C_{17}H_{22}N_2$	$185/_1$	-	-
C_6H_{11}	$C_{18}H_{22}N_2$	$180/_{0,5}$	71-72	106-107
C_6H_5—CH_2	$C_{19}H_{18}N_2$	$190\text{-}191/_{0,5}$	86-87	142
C_6H_5—CH_2—CH_2	$C_{20}H_{20}N_2$	$190/_{0,4}$	63-64	111-112

En ce qui concerne les préparations des diacides (I) par les deux voies proposées, ainsi que celles de cyclopentanones correspondantes (VI), celles-ci n'ont été réalisées pour l'instant que dans le cas de R = n-C_3H_7 et de R = C_6H_5—CH_2; pour les autres radicaux envisagés, ces préparations sont en cours et les résultats seront publiés prochainement.

Dans les deux cas ci-dessus indiqués, il a été préparé en plus du diacide (I) et de l'acide-nitrile (V), les esters méthyliques acides du type (VII), par estérification directe du diacide en milieu acide dans CH_3OH, ainsi que les diesters diméthyliques (VIII), obtenus par action de $SO_4(CH_3)_2$ sur le sel de sodium de (VII) :



De plus, les cyclopentanones (VI) ont pu être condensées avec le chlorure de benzylmagnésium en solution éthérée, ce qui a permis d'isoler des cyclopentanols trisubstitués-1.2.2, parfaitement cristallisés du type (IX).

Le tableau II donne les constantes des deux séries de dérivés nouveaux qui ont été ainsi préparés.

TABLEAU II.

	$R = n\text{-}C_3H_7$.			$R = C_6H_5{-}CH_2$.		
	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).
Acides-nitriles (V).....	$C_{15}H_{19}O_2N$	–	107	$C_{19}H_{19}O_2N$	–	142
Diacides (I)..........	$C_{15}H_{20}O_4$	–	134–135	$C_{19}H_{20}O_4$	–	8–220
Esters-acides (VII)....	$C_{16}H_{22}O_4$	–	106	$C_{20}H_{22}O_4$	–	122
Diméthylesters (VIII)...	$C_{17}H_{24}O_4$	–	43	$C_{21}H_{24}O_4$	$182/_{0,5}$	–
Cyclopentanones (VI)...	$C_{14}H_{18}O$	$108/_1$	–	$C_{18}H_{18}O$	$145/_{0,6}$	30–31
Cyclopentanols (IX)...	$C_{21}H_{26}O$	–	74	$C_{25}H_{26}O$		97

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) M. S. NEWMAN et R. D. CLOSSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1553.

(2) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. NEVEU, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 64 et 239, 1954, p. 1809.

(3) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. NEVEU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 929.

(4) N. R. EASTON et S. J. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 640.

(5) P. NADENSKOV, W. TAUB et D. GINSBURG, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1405 (*Chem. Abs.*, 54, 1960, p. 3263 f).

(6) S. S. KULP, V. B. FISH et N. R. EASTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 516.

(7) F. SALMON-LEGAGNEUR et M. LE GALL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3424.

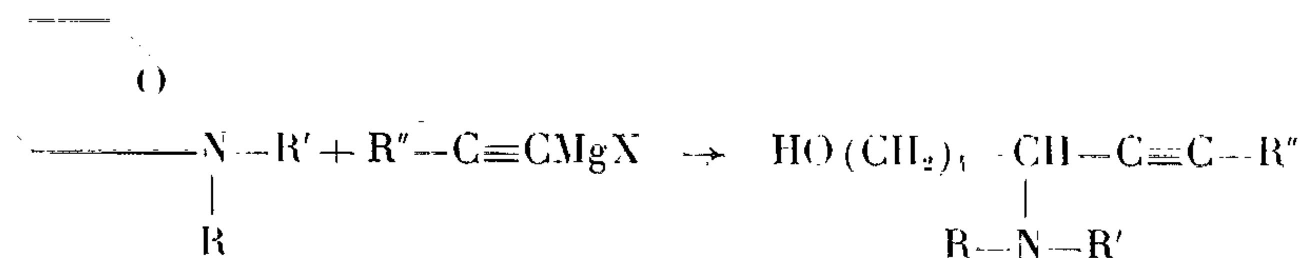
(8) N. R. EASTON, H. E. REIFF, G. SVANNAS et V. B. FISH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 260.

(Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'aminoalcools acétyléniques*. Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Édouard Kopka**, présentée par M. Georges Champetier.

On recherche les limites d'application d'une méthode de préparation d'alcools primaires δ-aminés et ε-acétyléniques. Ces composés résultent de la condensation d'acétylures mixtes de magnésium et d'α-aminotétrahydropyrannes à fonction amine de préférence tertiaire.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons signalé qu'il était possible d'obtenir facilement des alcools primaires δ-aminés et ε-acétyléniques en condensant des α-aminotétrahydropyrannes et des acétylures mixtes de magnésium. Nous avons généralisé cette réaction pour en déterminer les possibilités et aussi pour préparer des matières premières que nous destinons à d'autres synthèses



Les conditions opératoires ont été indiquées ([1]). Le solvant est généralement l'éther anhydre, toutefois lorsque le complexe magnésien est insoluble dans l'éther le rendement de la réaction est nettement amélioré en opérant dans le tétrahydrofuranne. On utilise nécessairement le tétrahydrofuranne pour les transformations effectuées à partir du monomagnésien de l'acétylène qui se prépare dans ce solvant [([2]), ([3])].

Les possibilités d'utilisation des acétylures magnésiens mixtes sont les mêmes que celles des dérivés de Grignard saturés. Nous avons employé avec un égal succès le monomagnésien de l'acétylène et ses homologues, ainsi que le magnésien du phénylacétylène. Les rendements de la réaction dépendent surtout de l'aminotétrahydropyranne; les α-aminoépoxydes à fonction amine secondaire sont inutilisables, sauf lorsque la fonction amine est peu basique ($R = H$, $R' =$ phényle ou allyle); les dérivés à fonction amine tertiaire nous ont toujours fourni des rendements en aminoalcools supérieurs à 70 %.

La pureté des aminoalcools a été contrôlée par le dosage d'azote effectué par protométrie en milieu aqueux ou acétique; l'indice d'hydrogène est moins précis. Les structures de ces composés ont été contrôlées par les spectres infrarouges qui permettent de vérifier si la fonction acétylénique est terminale ou non, la fréquence de cette fonction acétylénique est légèrement abaissée par l'influence de la fonction amine propargylique; nous n'avons jamais observé la présence de dérivé allénique que décèlerait

facilement le spectre d'absorption. L'hydrogénation en aminoalcool saturé connu permet de fixer les positions des deux autres groupements fonctionnels.

L'hydrogénation catalytique de ces amines propargyliques est fréquemment concurrencée par l'hydrogénolyse de la fonction amine, en particulier lorsqu'on opère en présence de platine. Pour la détermination des indices d'hydrogène nous avons utilisé le nickel de Raney en milieu alcalin (solution de soude 0,5 à 0,1 N dans l'alcool absolu). Le diéthylamino-5 nonyne-6 ol-1 est particulièrement sensible à l'hydrogénolyse; il nous a fourni près de 50 % de diéthylamine et d'octanol-1, ce qui permet encore de contrôler la structure du produit de départ.

Anilino-5 octyne-6 ol-1, $C_{14}H_{19}NO$: Rdt 70 %; $É_{0,25}$ 142-142°,5; F 46-47° (de l'oxyde de butyle). N %, calculé, 6,45; trouvé, 6,49. Indice d'hydrogène : calculé, 206,5; trouvé, 213,1. Spectre infrarouge (échantillon en surfusion) : 2 222 cm^{-1} f. et les fréquences caractéristiques du noyau aromatique.

Morpholino-5 octyne-6 ol-1, $C_{12}H_{21}NO_2$: Il a été préparé dans le tétrahydrofuranne avec un rendement de 89 %. $É_{0,32}$ 122°; n_D^{18} 1,4983; d_D^{18} 1,028; R. M. 60,28 (calculé, 60,52). N %, calculé, 6,63; trouvé, 6,65. Spectre infrarouge : 2 235 cm^{-1} af.

Cet aminoalcool acétylénique a été hydrogéné en solution alcoolique en présence de nickel de Raney sous une pression initiale d'hydrogène de 78 atmosphères; la réaction a été effectuée à 16-20°, on porte ensuite à 80° pour éliminer toute trace de composé non saturé. On isole 85 % de morpholino-5 octanol-1 caractérisé par ses constantes physiques et son styphnate [4]. L'hydrogénolyse de la fonction amine se traduit par la présence de 15 % de morpholine [picrate, F 146,6-147° [5]] et 16 % d'octanol-1 [dinitro-3.5 benzoate, F 61° [6]].

Diéthylamino-5 heptyne-6 ol-1, $C_{11}H_{21}NO$: Rdt 85 %; $É_1$ 90-90°,5; n_D^{16} 1,4709; d_4^{16} 0,916; R. M. 55,94 (calculé, 56,46). N %, calculé, 7,64; trouvé, 7,59. Indice d'hydrogène : calculé, 244,6; trouvé, 251,5. Spectre infrarouge : 2 105 cm^{-1} tf.; l'hydrogène de la fonction acétylénique vraie se signale par une bande fine à 3 360 cm^{-1} af.

Le diéthylamino-5 heptyne-6 ol-1 a fourni, par hydrogénation sur nickel de Raney à la pression atmosphérique et à 20-25°, 83 % de diéthylamino-5 heptanol-1 [7].

Diéthylamino-5 nonyne-6 ol-1, $C_{13}H_{25}NO$: Rdt 72 %; $É_{0,6}$ 102,5-103°,5; $n_D^{16,5}$ 1,4730; $d_D^{16,5}$ 0,906; R. M. 65,44 (calculé, 65,70). N %, calculé, 6,62; trouvé, 6,62. Spectre infrarouge : 2 202 cm^{-1} f.

L'hydrogénation catalytique à 16-20° sous une pression d'hydrogène de 73 atmosphères est très rapide. On a isolé : 42 % de la théorie de diéthylamine (picrate, F 74,5-75°); 49 % de nonanol-1 identifié par ses constantes physiques, notamment son point de fusion [[8], [9]], et son dinitro-3.5 benzoate [10]; 47 % de diéthylamino-5 nonanol-1.

Diéthylamino-5 nonanol-1, $C_{13}H_{29}NO$: $É_{10}$ 140,5-141°; n_D^{17} 1,4552; d_4^{17} 0,869; R. M. 67,21 (calculé, 67,70). N %, calculé, 6,50; trouvé, 6,45.

Diméthylamino-5 undécyne-6 ol-1, $C_{13}H_{25}NO$: Rdt 73 %; $É_{0,22}$ 98°; n_D^{16} 1,4723; d_4^{16} 0,902; R. M. 65,63 (calculé, 65,70). N %, calculé, 6,62; trouvé, 6,58. Indice d'hydrogène : calculé, 212,1; trouvé, 213,8. Spectre infrarouge : 2 203 cm^{-1} tf.

L'hydrogénation sous pression à 12-19° du diméthylamino-5 undécyne-6 ol-1 nous a donné le diméthylamino-5 undécanol-1 ([11]) avec un rendement de 93 %.

N-*méthylanilino-5 heptyne-6 ol-1*, $C_{14}H_{19}NO$: Rdt 84 %; $É_{0,4}$ 133°5; $n_D^{20,6}$ 1,5523; $d_4^{20,6}$ 1,028; R. M. 67,57 (calculé, 68,17, en attribuant au groupement C_6H_5N l'incrément global 29,5 déduit des constantes physiques d'amines aromatiques tertiaires). N %, calculé, 6,45; trouvé, 6,52. Indice d'hydrogène : calculé, 206,3; trouvé, 209,2. Spectre infrarouge : 2 090 cm^{-1} f., 3 320 cm^{-1} F.

L'hydrogénation de l'aminoalcool acétylénique en N-méthylanilino-5 heptanol-1 (Rdt 92 %) s'effectue rapidement à la pression atmosphérique et à 22-28°. Ce méthylphénylamino-5 heptanol-1 a un indice de réfraction (n_D^{16} 1,5414) un peu différent de celui que signalent Gaumeton et Glacet ([11]); la même valeur de l'indice a été retrouvée pour un échantillon d'amino-alcool préparé par condensation du N-méthylanilinotétrahydropyranne et du bromure d'éthylmagnésium ([11]).

N-*méthylanilino-5 octyne-6 ol-1*, $C_{15}H_{21}NO$: Rdt 89 %; $É_{0,35}$ 143-143°,5; n_D^{18} 1,5541; d_4^{18} 1,022; R. M. 72,55 (calculé, 72,78). N %, calculé, 6,06; trouvé, 6,11. Indice d'hydrogène : calculé, 193,8; trouvé, 187,8. Spectre infrarouge : 2 202 cm^{-1} f.

N-*méthylanilino-5 octanol-1*, $C_{15}H_{25}NO$: Il a été préparé avec un rendement de 96 % par hydrogénation sur nickel de Raney du méthylanilino-5 octyne-6 ol-1.

$É_{0,4}$ 136,5-137°; $n_D^{18,4}$ 1,5357; $d_4^{18,4}$ 0,983; R. M. 74,63 (calculé, 74,79). N %, calculé, 5,95; trouvé, 5,95.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

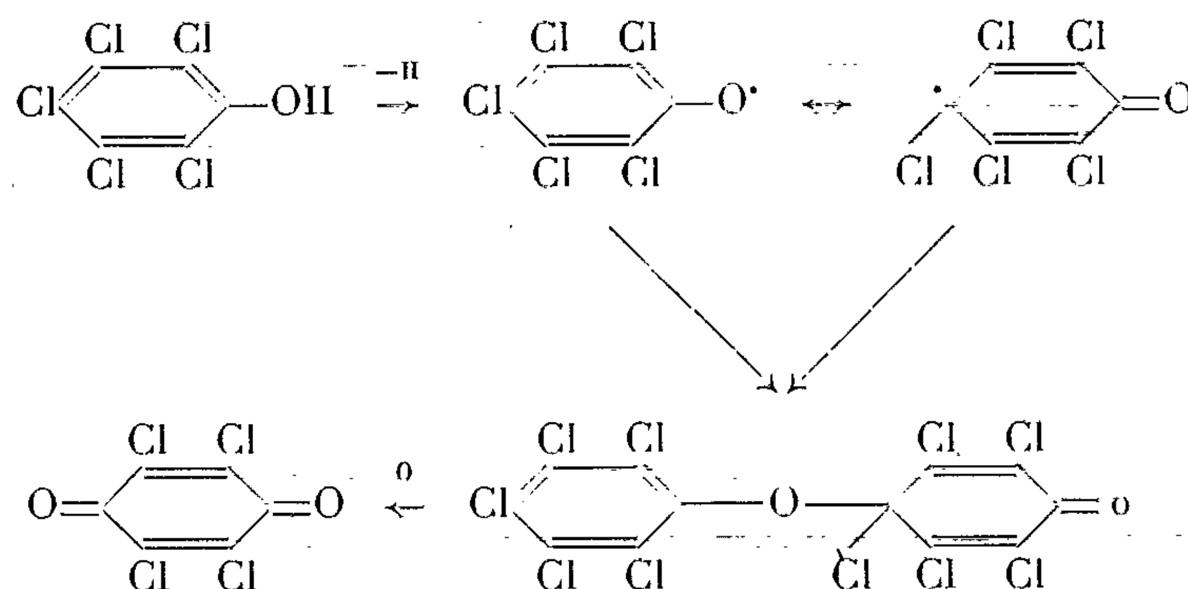
(1) C. GLACET et É. KOPKA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1255.
(2) E. R. H. JONES, L. SKATTEBÖL et M. C. WHITHING, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4765.
(3) L. GOUIN, *Ann. Chim.*, (5), 13, 1960, p. 535.
(4) C. GLACET et J. C. COUTURIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2099.
(5) L. KNORR, *Ann. Chem.*, 301, 1898, p. 5.
(6) T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 799.
(7) C. GLACET et A. GAUMETON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1426.
(8) A. H. FORD MOORE et J. W. COLE PHILIPP, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 53, 1934, p. 856.
(9) L. M. ELLIS et J. R. REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1678.
(10) G. B. MALONE et E. E. REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3424.
(11) A. GAUMETON et C. GLACET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1503.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, 103, rue B.-Delespaul, Lille, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation ménagée du pentabromo- et du tribromo-2.4.6 phénol.* Note (*) de MM. **Léon Denivelle, Jean Philippe Chalaye** et **Mir Hedayatullah**, présentée par M. Georges Champetier.

Par oxydation ménagée du pentabromo- et du tribromo-2.4.6 phénol, nous avons isolé des polyéthers résultant respectivement de l'enchaînement de groupes oxydes de tétrabromo- et de dibromophénylène. Les deux séries de polyéthers sont des termes intermédiaires dans l'oxydation de ces phénols bromés respectivement en tétrabromo et en dibromo-2.6 *p*-benzoquinone.

Au cours d'études effectuées dans notre laboratoire sur l'oxydation ménagée des phénols polysubstitués, l'un de nous et Pham Van Hai [1] ont trouvé dans le cas du pentachlorophénol, des conditions opératoires permettant d'isoler une diénone complexe, la pentachlorophénoxy-4 pentachloro-2.3.4.5.6 cyclohexadiène-2.5 one-1, terme intermédiaire dans l'oxydation en tétrachloroparabenzoquinone et résultant de l'accolement de deux restes aroxyles :



Par ailleurs, deux d'entre nous [2] ont examiné les composés résultant de l'oxydation ménagée du trichloro-2.4.6 phénol au moyen de bioxyde de plomb en milieu benzénique, en présence de sulfate de sodium anhydre et montré qu'il y a formation en proportions variables avec la température, de trois produits quinoniques à bas poids moléculaires, dichloro-2.6 parabenzoquinone, chloro-2 (trichloro-2'.4'.6'-phénoxy)-6 parabenzoquinone, di-(trichloro-2'.4'.6'.phénoxy)-2.6 parabenzoquinone et d'un polyéther aromatique à poids moléculaire élevé résultant de l'enchaînement de groupes oxydes de dichloro-2.6 phénylène. Nous avons étendu cette recherche au pentabromo- et au tribromo-2.4.6 phénol.

Oxydation du pentabromophénol. — Nous n'avons trouvé qu'une publication [3] relative à son oxydation; elle signale que l'acide nitrique concentré conduit à la tétrabromoparabenzoquinone à côté de petites quantités de bromure de picryle.

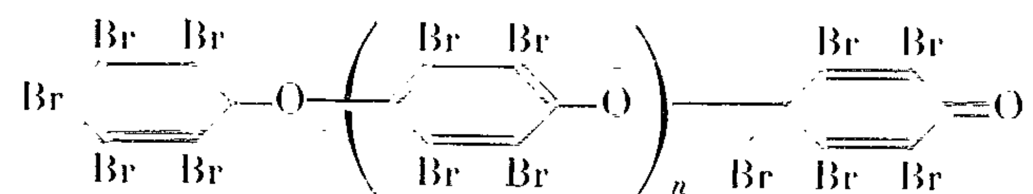
Dans notre travail, nous avons cherché à déterminer si l'oxydation ménagée permet, comme dans le cas du pentachlorophénol, de saisir intermédiairement un composé cyclohexadiénonique du même type.

En fait, nous avons observé que des oxydants, comme l'anhydride chromique en milieu acétique à 20°C et le tétraacétate de plomb à 60°C qui, avec le pentachlorophénol, conduisent avec de bons rendements à la pentachlorophénoxy-pentachlorocyclohexadiénone, donnent directement la tétrabromoparabenzoquinone.

En utilisant comme agent oxydant le bioxyde de plomb en milieu benzénique, en présence de sulfate de sodium anhydre, nous avons noté qu'aucune réaction ne se produit jusqu'à 50° mais qu'à 80°C, il y a assez rapidement dégagement de brome; après 24 h de chauffage dans ces conditions, le pentabromophénol a complètement disparu et il reste une matière soluble dans le benzène, exempte de tétrabromobenzoquinone, dont nous avons extrait trois fractions de solubilités différentes.

L'examen spectrophotométrique dans l'infrarouge de ces trois fractions montre une similitude parfaite des spectres, l'absence dans tous les trois de la bande —OH phénolique et l'apparition d'une bande C=O quinonique à 5,90 μ. Ces produits, après purification par dissolution dans le toluène et reprécipitation par l'alcool éthylique, fondent tous aux environs de 360°C.

Nous pensons qu'il s'agit là de polyéthers résultant de l'enchaînement de groupes oxydes de tétrabromophénylène $—C_6Br_4O—$ avec, comme maillons terminaux, d'un côté un reste pentabromophénoxy et de l'autre un groupe cyclohexadiénonique :

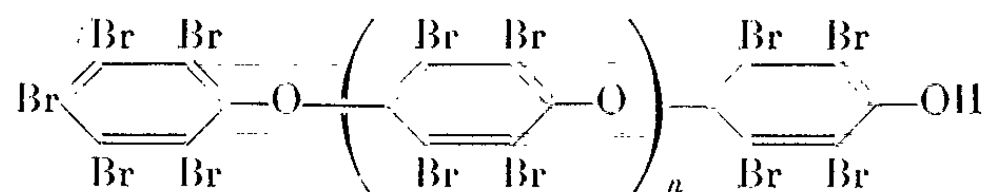


La masse moléculaire de la fraction la plus légère, déterminée par cryoscopie, est de l'ordre de 2 700.

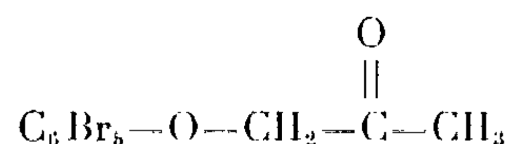
Par dissolution dans le toluène, tous ces polyéthers possédant un groupe cyclohexadiénonique sont solvatés et les composés formés ne se détruisent que par chauffage pendant plusieurs heures sous vide à 150°C; la perte de poids correspond sensiblement à la présence d'une molécule de toluène par molécule du solvate. On peut rapprocher ce phénomène de la formation des produits de solvatation entre les parabenzoquinones et les hydrocarbures aromatiques.

L'hydrosulfite de sodium en solution aqueuse réduit le groupe cyclohexadiénonique terminal de ces polyéthers et conduit à une nouvelle série de polyéthers possédant un groupe terminal tétrabromohydroxyphényle; leur spectre d'absorption dans l'infrarouge comporte une bande —OH phénolique à 2,90 μ tandis que la bande C=O quinonique à 5,90 μ a disparu.

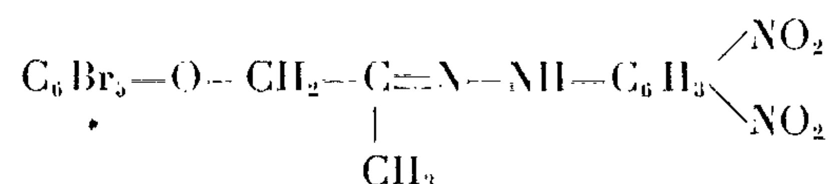
Ces polyéthers hydroxylés ne sont plus solvatables par le toluène. Leur poids moléculaire moyen peut être déterminé par titrage alcalimétrique :



Dans le but de synthétiser par une autre méthode de tels polyéthers aromatiques bromés, nous avons essayé l'action de l'iode qui, dans le cas du pentachloro- et du trichloro-2.4.6 phénol ([2]), conduit à des polyéthers aromatiques chlorés. Nous avons observé que la réaction ne s'oriente pas vers la formation de polyéthers, mais vers celle de la pentabromophénoxyacétone résultant de la condensation du pentabromophénate de sodium avec l'iodacétone qui prend naissance par action prolongé de l'iode sur l'acétone en ébullition :



Ce nouveau composé a été identifié par son spectre d'absorption dans l'infrarouge, bande C=O à 5,8 μ, par formation de la dinitrophénylhydrazone correspondante



et par comparaison avec le produit résultant de l'action directe de la chloracétone sur le pentabromophénate de sodium en milieu de méthanol à ébullition.

Afin d'éviter la réaction parasite due au solvant, nous avons fait un essai de condensation du pentabromophénate par l'iode en milieu d'alcool éthylique; après 12 h de chauffage on récupère le pentabromophénate inaltéré.

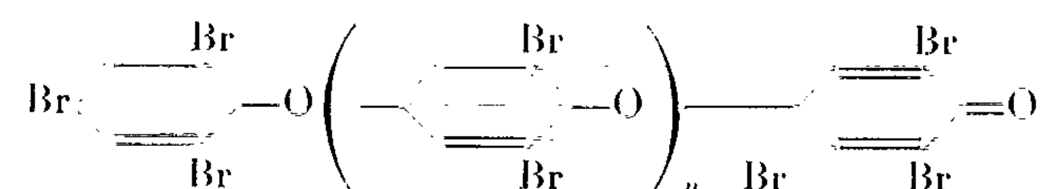
Oxydation du tribromo-2.4.6 phénol. — Plusieurs chercheurs ont étudié l'oxydation de ce phénol. Les oxydants les plus variés ont été utilisés et conduisent pour la plupart à la dibromo-2.6 parabenzoquinone, à côté de produits divers qui diffèrent avec la nature de l'oxydant et les conditions opératoires [([1]) à ([11])].

Une publication récente signale l'obtention de polyéthers dibromés par oxydation d'une solution tétrachlorocarbonique de tribromo-2.4.6 phénol par le peroxyde de benzoyle ([12]). Ces polyéthers fondent vers 260-280°C et ont des masses moléculaires allant de 3 600 à 4 800.

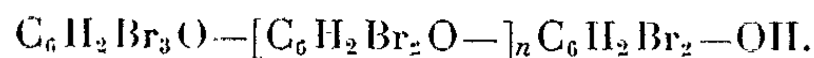
En utilisant le bioxyde de plomb dans les conditions habituelles, nous avons pu isoler après un temps de contact de 6 h, sous forte agitation

un produit amorphe qu'on purifie par dissolution dans le chloroforme et reprécipitation par l'éthanol.

Ce produit, qui fond vers 260°C, est aussi un polyéther dibromé, résultant de l'enchaînement de groupes $-C_6H_2Br_2O-$. Son spectre d'absorption dans l'infrarouge présente la vibration caractéristique du groupe C=O quinonique à 5,9 μ tandis qu'on note l'absence de la bande —OH phénolique; il possède donc un groupe terminal cyclohexadiénonique :



La réduction de ce groupe par une solution d'hydrosulfite de sodium conduit à un nouveau polyéther possédant un groupe phénolique en bout de chaîne, bande —OH à 2,90 μ. La masse moléculaire moyenne de ce dernier polyéther, déterminé par dosage alcalimétrique du groupe phénolique terminal, est de l'ordre de 4 300, ce qui correspond à l'enchaînement de 17 noyaux benzéniques :



$$C_6H_2Br_3O-[C_6H_2Br_2O-]_nC_6H_2Br_2-OH.$$

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) L. Denivelle, R. Fort et Pham Van Hai, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2766.
(2) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2369.
(3) M. Kohn, *J. Chem., Éduc.*, 20, 1943, p. 117.
(4) Lévy et Schultz, *Annal.*, 210, p. 158.
(5) Salzmann, *Ber.*, 20, 1887, p. 1997.
(6) H. Hodgson et J. Nixon, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1085.
(7) Kastle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 27, 1902, p. 33.
(8) Torreyet et W. Hunter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 33, 1911, p. 204.
(9) W. Hunter, A. O. Olson et E. A. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 1761.
(10) W. Hunter et Woollett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 1452.
(11) G. D. Staffin et C. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3632.
(12) H. Inoue, O. Simamura et K. Takamizawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1958.

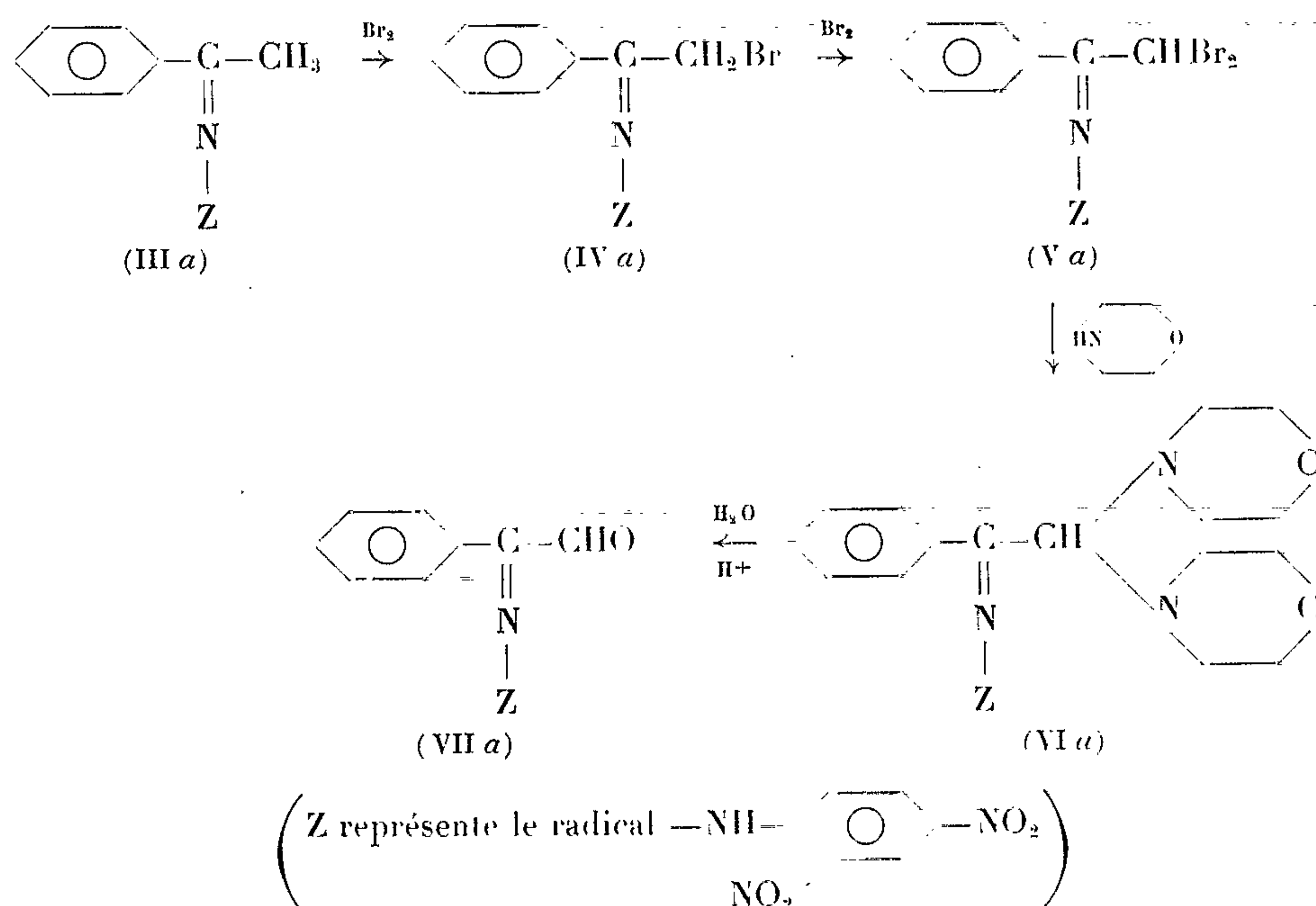
(Laboratoire de Chimie tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des produits de la condensation de la dinitro-2.4 phénylhydrazine avec le phénylglyoxal.* Note (*) de MM. **Michel Kerfanto** et **Frédéric Venien**, présentée par M. Georges Champetier.

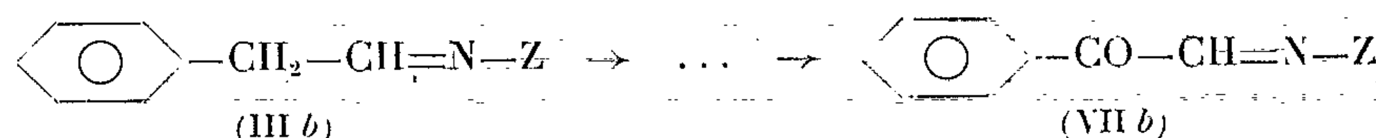
L'action de la dinitro-2.4 phénylhydrazine sur le phénylglyoxal conduit à deux composés : une monohydrazone et une bis-hydrazone. En préparant par une voie non équivoque les deux monohydrazones possibles, on démontre que celle qui se forme provient de la condensation sur le carbonyle aldéhydique; sa structure semble être celle d'un oxadiazole.

Deux composés sont obtenus en condensant la dinitro-2.4 phénylhydrazine avec le phénylglyoxal : une monohydrazone (I) et une bis-hydrazone (II) [(1), (2)]. Pour le composé (I), deux structures peuvent, *a priori*, être envisagées suivant que la condensation se soit faite sur le carbonyle cétonique [composé (VII *a*)] ou sur le carbonyle aldéhydique [composé (VII *b*)]. En préparant par une voie non ambiguë les deux composés (VII *a*) et (VII *b*) et en les comparant à la monohydrazone (I) nous avons déterminé la structure de cette dernière.

Dans les deux cas, la méthode utilisée est la même (3), elle est résumée dans les schémas ci-dessous :



Le composé (VII *b*) est obtenu à partir de la dinitro-2.4 phénylhydrazone du phényléthanal :



La bromation des produits (III) est effectuée par le brome, au sein du tétrachlorure de carbone, en présence de lumière ultraviolette. Pour parvenir aux produits (V), il est nécessaire de poursuivre la réaction à l'ébullition pendant 30 à 40 h. Les composés bromés de la série (*a*) sont beaucoup plus stables que ceux de la série (*b*); ces derniers s'hydrolysent par simple contact avec l'eau et le composé (IV *b*) conduit à l'éther-hydrazone (IX *b*) par simple dissolution dans un alcool.

L'action de la morpholine sur les composés (V) permet la vérification quantitative de la présence des bromes [3]. La réaction est réalisée en 10 h environ à 40-50°C. Le composé (VI *b*), instable en présence de l'humidité atmosphérique, n'a pas été isolé.

L'hydrolyse acide des composés (V *a*) et (VI *a*) conduit au dérivé (VII *a*). Par suite de l'insolubilité des produits dans l'eau, la réaction se fait en milieu hétérogène et demande une forte agitation; on opère dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, et après obtention d'une solution homogène, le composé (VII *a*) précipite par addition d'eau.

Le composé (VII *b*) est obtenu par simple dissolution de (V *b*) dans un solvant contenant un peu d'eau.

Les deux produits (VII) diffèrent par leur point de fusion, leur solubilité dans différents solvants, et leurs spectres infrarouge et ultraviolet. Leur comparaison avec le produit (II) montre que ce dernier est identique au composé (VII *b*). Ce composé (II et VII *b*) ne présente pas en infrarouge, comme on pourrait s'y attendre, les bandes caractéristiques des fonctions : amine et carbonyle; on peut penser que sa forme est celle d'un oxadiazole :

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH{=}N-Z \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-\underset{\underset{N}{\|}}{CH}\quad (\text{O}-N-C_6H_3(NO_2)_2)$$

Si l'on dissout le composé (V *a*) dans un alcool et qu'on porte la solution à l'ébullition, on obtient par refroidissement l'acétal (VIII *a*).

$$\underset{(\text{V}\,a)}{C_6H_5-\underset{\underset{\underset{Z}{|}}{N}}{\overset{\|}{C}}-CHBr_2} \xrightarrow{ROH} \underset{(\text{VIII}\,a)}{C_6H_5-\underset{\underset{\underset{Z}{|}}{N}}{\overset{\|}{C}}-CH(OR)_2}$$

Il s'avère donc que la présence, en α du groupement gem-dibromé, de la substitution $=N-Z$, favorise considérablement la formation de l'acétal.

Notons qu'en présence d'acide, en solution dans un solvant organique (acide acétique, acétate d'éthyle, alcool) porté à l'ébullition, les composés (V *a*), (VII *a*) et (VIII *a*), conduisent tous à la formation de la bis-hydrazone (I).

$$\underset{(\text{V}\,a)}{\bigcirc\!-\!\underset{\underset{\text{Z}}{|}}{\underset{\text{N}}{\overset{\|}{\text{C}}}}\!-\!\text{CHBr}_2} \xrightarrow{\text{H}^+} \underset{(\text{I})}{\bigcirc\!-\!\underset{\underset{\text{Z}}{|}}{\underset{\text{N}}{\overset{\|}{\text{C}}}}\!-\!\underset{\underset{\text{Z}}{|}}{\underset{\text{N}}{\overset{\|}{\text{CH}}}}} + \text{X}$$

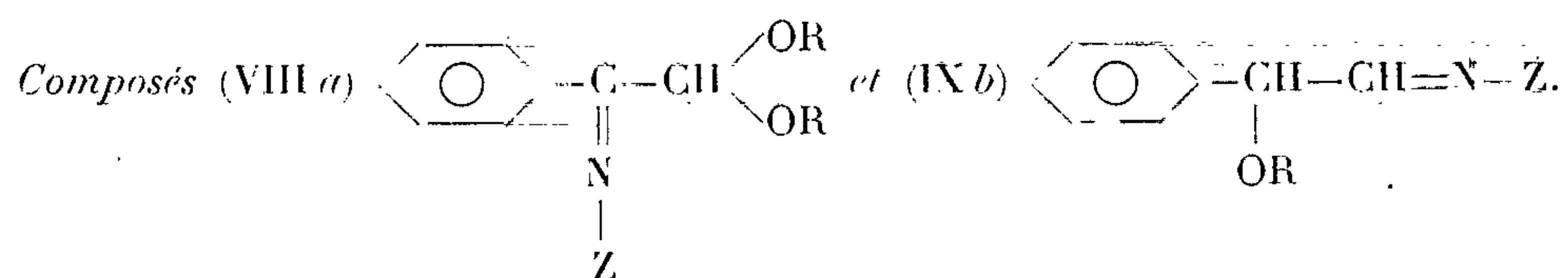
X représente un mélange de composés, riche en brome, et que nous n'avons pu séparer. Il est remarquable qu'on obtienne également le composé (I) à partir du produit (IV *a*), ce qui implique que la réaction ne se limite pas à un échange de substituants, mais est le siège d'une oxydo-réduction intermoléculaire. Ce type de réaction a déjà été signalé dans le cas de l'action de l'acide acétique aqueux sur la dinitro-2.4 phényl-hydrazone de l'α-chloroacétophénone ([4]).

Dans les tableaux suivants nous avons regroupé les points de fusion des différents composés obtenus.

	(I).	(II).	(III). *a*.	(III). *b*.	(IV). *a*.	(IV). *b*.
F (°C)	297	212-215	250	124	220	124-125

	(V). *a*.	(V). *b*.	(VI *a*).	(VII). *a*.	(VII). *b*.
F (°C)	156	∼ 150	170 (déc.)	212-215	190

Composés (VIII *a*) et (IX *b*)



	R......	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	i-C_3H_7.	n-C_4H_9.	i-C_4H_9.	t-C_4H_9.
F (°C)	(VIII *a*).......	184	124 puis 150	84-85	128	80-81	131	-
	(IX *b*)........	148	140	137	151	-	138	168

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) D. T. Mauning et H. A. Stansbury, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4885-4890.

(2) N. E. Hahn, *Lodz Towarz Nank Wydziat*, III, n° 4, 1960, p. 101-115; *C. A.*, 55, 5525 *g*.

(3) M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3457 et 254, 1962, p. 493.

(4) N. Campbell et E. B. Mc Call, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2870-2874.

(*École nationale supérieure de Chimie de Rennes, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de la desacétyl-desformo akuammiline* [1] *et de l'akuammiline* [2]. Note (*) de MM. **Jean-Louis Pousset**, **Jacques Poisson**, Mlle **Louisette Olivier**, MM. **Jean Le Men** et **Maurice-Marie Janot**, transmise par M. René Fabre.

Un des nouveaux alcaloïdes isolés des feuilles du *Rauwolfia vomitoria* [3] est la désacétyl-desformo-akuammiline (II), ce qui est démontré par corrélation avec l'akuammiline et la picraline. Il constitue un intermédiaire lors du passage de l'akuammiline (V *a*) à l'akuammicine (VII). La configuration du C-16 de l'akuammiline et de ses dérivés est précisée, en particulier d'après les spectres de R. M. N.

Deux de nous ont décrit l'isolement de plusieurs alcaloïdes nouveaux des feuilles du *Rauwolfia vomitoria* Afz [3], en particulier la désacétyl-desformo-picraline (I *b*) (ou picrinine) [4] et une base A pour laquelle la structure d'une désacétyl-desformo-akuammiline (II) a été envisagée. Nous apportons ici la démonstration de cette constitution.

La base A, F 140°, $[\alpha]_{578} = +133°$ ($CHCl_3$, C = 0,9), possède un spectre ultraviolet de type diméthyl-3.3 indoléninique [λ_{max} (log ε) : 218 (4,17) et 262 mμ (3,71)] fortement décalé par effet bathochrome en milieu acide. Le spectre infrarouge (en pastille de KBr) présente une bande à 1750 cm^{-1} (ester non conjugué) et deux bandes à 1622 et 1595 cm^{-1}, attribuables à l'enchaînement indolénine. Dans le spectre de masse, le pic dû à l'ion moléculaire $M^+ = 322$ est compatible avec la formule globale $C_{20}H_{22}O_2N_2$ et le pic M-59 avec la perte du groupement $-CO_2CH_3$.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de la base A confirme et complète ces données. Ce spectre est en plus très proche de celui de l'akuammiline (V *a*) (tableau I) et présente des analogies avec ceux de

Tableau I.

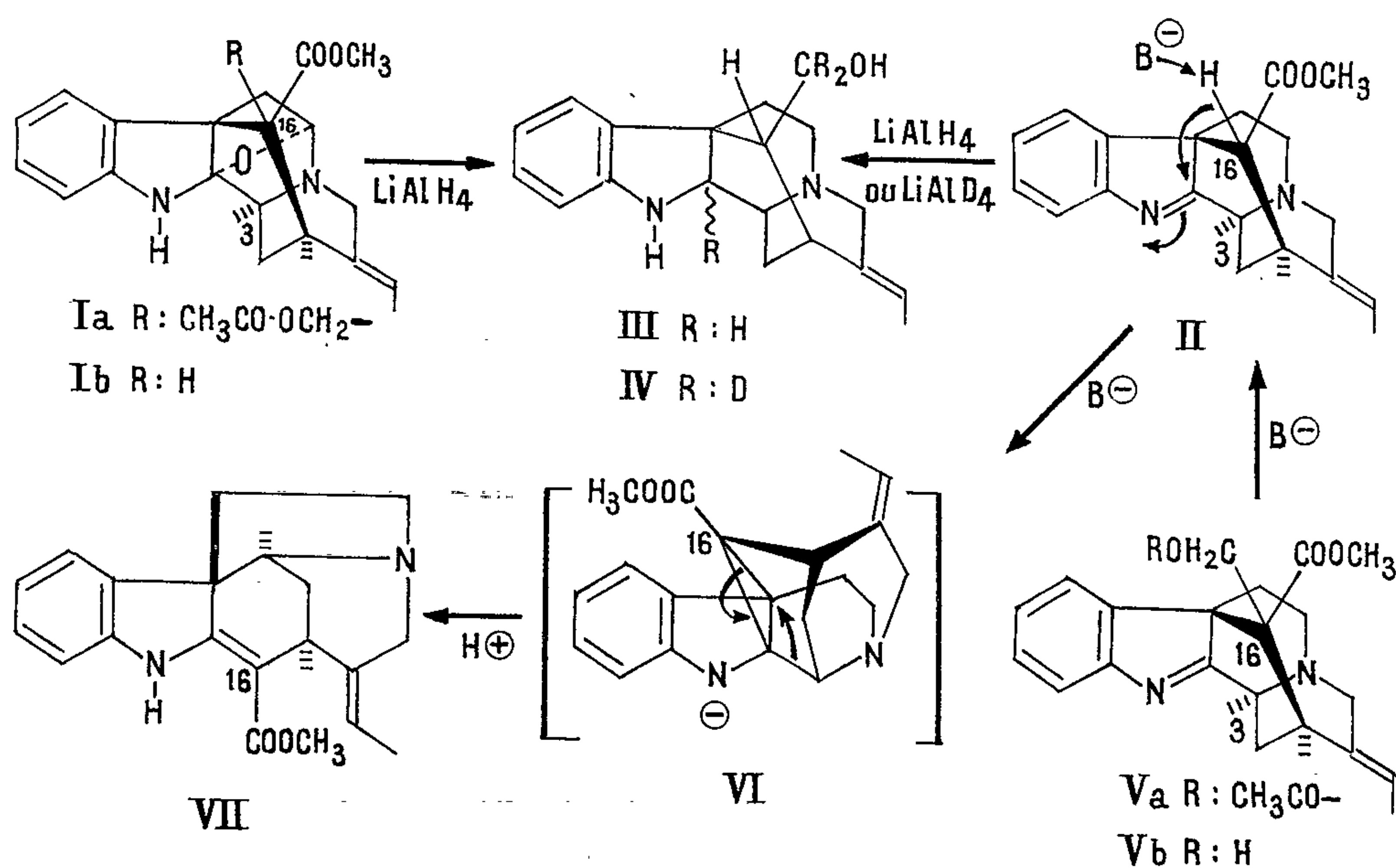
Spectres R. M. N.

(δ p. p. m., Appareil Varian A 60 dans $CDCl_3$ avec TMS comme référence).

	Protons aromatiques.	$-COOC\underline{H}_3$.	$>C=CH-C\underline{H}_3$.	$>C=C\underline{H}-CH_3$.	$C\underline{H}_3-CO-O-CH_2-$.
Désacétyl-desformo-akuammiline	7,2 à 7,8 (4 protons)	3,72 (singulet)	1,56 (doublet)	5,58 (quadruplet)	Néant
Akuammiline	7,2 à 7,8 (4 protons)	3,75 (singulet)	1,65 (doublet)	5,5 (quadruplet)	1,55 (singulet)
Désacétyl-desformo-picraline	6,7 à 7,4 (4 protons)	3,70 (singulet)	1,50 (doublet)	5,45 (quadruplet)	Néant
Picraline	6,5 à 7,5 (4 protons)	3,67 (singulet)	1,58 (doublet)	5,40 (quadruplet)	1,58 (singulet)
Pseudo-akuammigine	6,5 à 7,3 (4 protons)	3,78 (singulet)	1,51 (doublet)	5,40 (quadruplet)	Néant

la picraline (I *a*) et de la désacétyl-desformo-picraline (I *b*) ([7]) et de la pseudo-akuammigine ([6]).

La réduction de la base A par l'hydrure d'aluminium lithium fournit un produit isolé à l'état amorphe, $[\alpha]_{578} = -103^{\circ}$, (méthanol, $c = 1$) dont le spectre de masse en accord avec la formule $C_{19}H_{24}ON_2$ montre un pic moléculaire $M^+ = 296$ compatible avec la transformation de la fonction ester en alcool et la saturation de la liaison indolénine. Le spectre ultraviolet est dihydro-indolique [$\lambda_{max}(\log \varepsilon)$: 243 (3,83) et 290 mμ (3,52)] et le spectre infrarouge ($CHCl_3$) présentant des bandes à 3 220 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} est superposable à celui du desformo-picralinol (III) (amorphe; $[\alpha]_{578} = -108^{\circ}$) ($CH_3OH$; $c = 1,2$) antérieurement obtenu par réduction de la désacétyl-desformo-picraline par l'hydrure d'aluminium lithium.



En répétant la réduction avec le deutérure d'aluminium lithium, on constate que les pics *m/e* 130, 143 et 144 correspondants aux fragments indoliques sont respectivement reportés à 131, 144 et 145 chez le produit deutérié (IV), ce qui confirme la transformation de l'indolénine en dihydro-indole.

Il a été montré dans un mémoire antérieur ([7]) que l'akuammiline (V *a*) ou mieux la désacétyl-akuammiline (V *b*) se transforme en (-)akuammicine (VII) sous l'action de bases fortes. L'intermédiaire non isolé proposé pour cette réaction doit être la désacétyl-desformo-akuammiline (II) par

analogie avec la transformation du desformo-picralinol en (-)nor-C-fluorocurarine [6].

Effectivement en chauffant la base A 2 h à reflux dans le benzène anhydre avec un excès de tertiobutylate de potassium, on obtient un produit cristallisé, F 182°, $[\alpha]_{578} = -700 \pm 30°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}2$) dont les spectres ultraviolet (λ_{max} 225, 300, 330 mμ) et infrarouge sont superposables à ceux de l'akuammicine.

En outre, il a été possible de passer de la désacétyl-akuammiline (V *b*) à la désacétyl-desformo-akuammiline (II) avec le même réactif dans des conditions plus douces (chauffage de 15 mn à l'ébullition). Le mélange obtenu sublimé sous vide, donne à 145° un produit incolore; $[\alpha]_{578} = +136°$ ($CHCl_3$), dont les spectres ultraviolet et infrarouge sont superposables à ceux de la base A naturelle.

Le mécanisme déjà avancé pour cette réaction [7], c'est-à-dire : rétroaldolisation puis formation d'un composé cyclopropanique intermédiaire (VI) se réarrangeant pour conduire à l'akuammicine (VII) est donc confirmé.

L'ensemble de ces réactions permet d'établir la structure de la base A à l'exception de la configuration du C-16.

Les arguments en faveur de la stéréochimie de ce centre dans la formule (II) sont les suivants :

Dans les spectres de R. M. N. des cinq alcaloïdes cités dans le tableau I, le signal du $-COOCH_3$ est sensiblement à la même position et à sa place normale, alors que méthyle le faisant partie du groupement $-CH_2-O-CO-CH_3$ est fortement déplacé vers les champs élevés aussi bien pour l'akuammiline que pour la picraline du fait de l'influence du champ du cycle benzénique. Ce déplacement est analogue à celui signalé pour le carbométhoxyle de la vobasine [8]. La configuration du C-16 est donc la même pour les cinq alcaloïdes considérés et en particulier pour l'akuammiline (V *a*) et la désacétyl-desformo-akuammiline (II).

Or le passage de l'une à l'autre de ces deux molécules en milieu alcalin, impliquant un carbanion, doit orienter le carbométhoxyle vers la position équatoriale. La configuration proposée est conforme à cette orientation.

Au surplus, pour la picraline, une preuve chimique de la position équatoriale du carbométhoxyle a été apportée par transposition en milieu acide en flavopicraline [9]. Cette transformation qui ne modifie pas la stéréochimie du C-16 implique l'attaque de la liaison 19-20 par le groupement carboxylique avec formation d'une γ-lactone.

Enfin, dans le cas de la pseudo-akuammigine, seule la configuration proposée permet au groupement alcool primaire de former un pont éther entre les carbones 16 et 2.

Cette configuration explique aussi que dans le cas de la base A, la réduction de l'indolènine est possible, alors que pour l'akuammiline [10],

l'encombrement stérique du groupement $CH_3-O-CO-CH_2$ empêcherait cette même réduction.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) Alcaloïdes des *Rauwolfia* [*voir* (3)].

(2) Alcaloïdes du *Picralima nitida* Stapf, Apocynacées, 10e mémoire [*voir* (7)].

(3) J. L. Pousset et J. Poisson, *Ann. pharm. fr.*, 23, 1965 (sous presse).

(4) A. Z. Britten et G. F. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3850.

(5) L. Olivier, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1964.

(6) J. Lévy, J. Le Men et M.-M. Janot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1658.

(7) L. Olivier, J. Lévy, J. Le Men, M.-M. Janot, M. Budzickiewicz et C. Djerassi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 868.

(8) M. Cava, S. K. Talapatra, J. A. Weisbach et B. Douglas, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 53.

(9) A. Z. Britten, G. F. Smith et G. Spiteller, *Chem. and Ind.*, 1963, p. 1492.

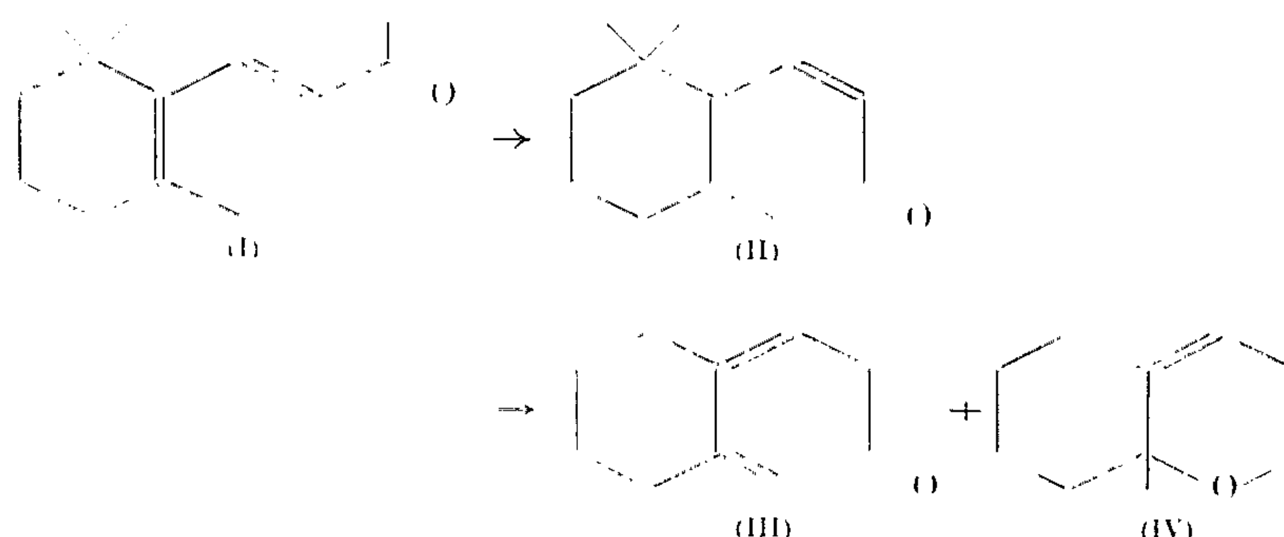
(10) L. Olivier, J. Lévy, J. Le Men, M.-M. Janot, H. Budzickiewicz et C. Djerassi, *Ann. pharm. fr.*, 22, 1964, p. 35.

(*Laboratoire de Pharmacie galénique, Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation de la photo-β-ionone*. Note (*) de Mme **Magdeleine Mousseron-Canet**, MM. **Alain Bartissol** et **Jean-Claude Mani**, transmise par M. Max Mousseron.

L'oxyde pyrannique provenant de la photoisomérisation de la β-ionone s'autoxyde spontanément à l'air donnant naissance à un diol, facilement déshydraté en cétone α, β-éthylénique.

L'irradiation ultraviolette (lampe Hanovia à vapeur de mercure, moyenne pression : 400 W) de la β-ionone *trans* (I) conduit dans un premier stade à une isomérisation *trans* → *cis* de la double liaison 7-8 avec formation de *cis*-β-ionone (II). Cet isomère instable se réarrange en cétone méthénique (III) et en oxyde pyrannique [1] (IV) [2] :

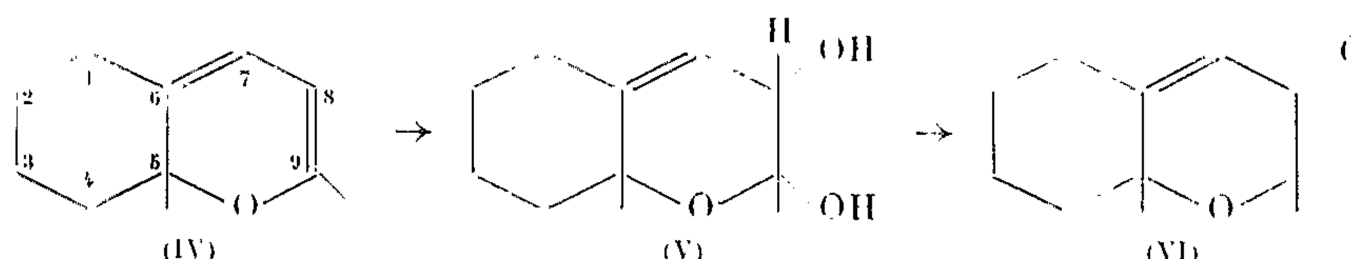


Le mélange provenant de l'irradiation, abandonné à l'air, donne rapidement naissance à un dérivé cristallisé (V) (F 130°) $C_{13}H_{22}O_3$ [3]. Nous avons montré que seule l'oxydation à l'air du dérivé pyrannique (IV) conduisait au dérivé (V), en oxydant séparément les isomères (I), (II), (III) et (IV).

La formule brute $C_{13}H_{22}O_3$ du composé (V) correspond à la fixation de H_2O_2 sur l'oxyde (II) [4].

Le spectre infrarouge de cette photoxy-β-ionone (V) est celui d'un diol (OH libre, 3 610 cm^{-1}; OH associé intramoléculairement, 3 578 cm^{-1}).

En présence d'une trace d'acide, le composé (V) se déshydrate instantanément pour conduire à une cétone liquide (VI), $C_{13}H_{20}O_2$.



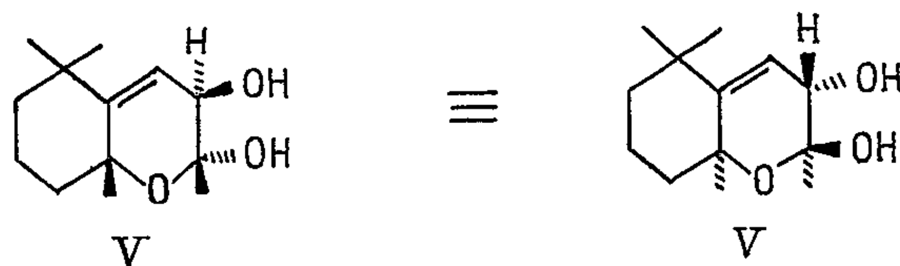
L'étude R. M. N. nous a permis d'établir sans ambiguïté la structure des dérivés (V) et (VI). Le spectre du diol (V) dans le diméthylsulfoxyde, indique la présence d'un hydroxyle tertiaire (singulet à 6,63 τ), d'un

hydroxyle secondaire (doublet à 5,60-5,75 τ, J = 9 Hz) et d'un seul proton oléfinique (doublet à 4,74-4,79 τ, $J_{7\text{-}8} = 3$ Hz).

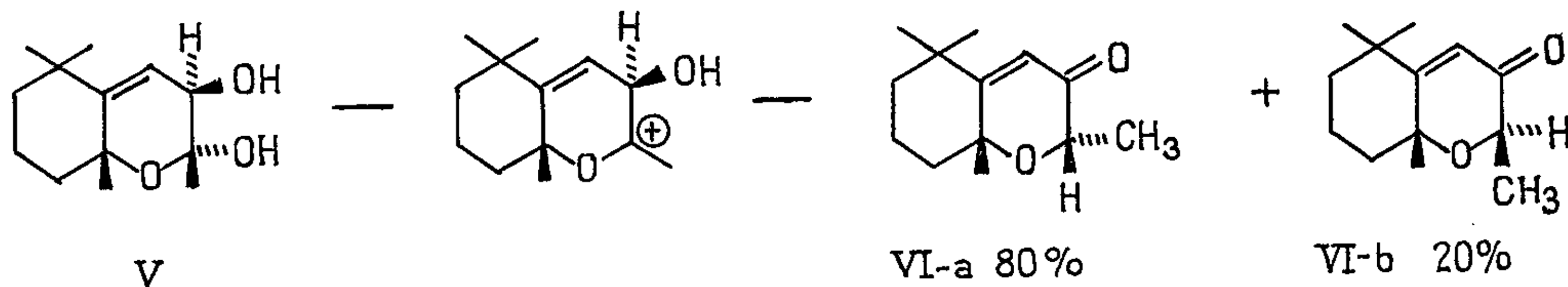
Le proton en C_8 couplé avec le proton de l'hydroxyle et avec le proton en C_7 donne un doublet à 6,25 τ (J = 9 Hz) dont les composantes sont dédoublées (J = 3 Hz). Les méthyles géminés en C_1 donnent deux raies à 8,96 τ, le méthyle en C_5 un pic à 8,48 τ et le méthyle en C_9 un pic à 8,75 τ. Le spectre R. M. N. est donc tout à fait en accord avec la structure (V), mais il ne permet pas de déterminer la stéréochimie en C_8 et C_9.

On sait qu'en infrarouge la différence de fréquence entre les bandes OH libre et OH lié dans un diol 1-2 de ce type, dépend de la longueur de la liaison hydrogène intramoléculaire. Ici on trouve $\Delta\nu = 32\ cm^{-1}$ ce qui d'après Rao [5] correspond à un diol 1.2-*trans* diéquatorial. La distance O...H mesurée sur les modèles Dreiding est 2,5 Å, ce qui correspond à un $\Delta\nu$ de $32\ cm^{-1}$. Un diol *trans* diaxial ne donnerait pas de liaison intramoléculaire et dans un diol *cis* la liaison hydrogène mesurerait seulement 2 Å ce qui donnerait un $\Delta\nu > 32\ cm^{-1}$.

La stéréochimie de l'oxyde (V) est donc :



Voyons à présent le spectre R. M. N. de la cétone (VI). Les méthyles en C_1 donnent deux raies à 8,83 et 8,87 τ, le méthyle en C_9 un doublet à 8,57-8,69 τ (J = 7 Hz) par couplage avec le proton en C_9 dont le quartet est centré à 5,62 τ (J = 7 Hz). Le pic à 4,08 τ du proton en C_7 est accompagné d'une autre raie à 4,02 τ. Il semble donc que la cétone ne soit pas un produit unique mais un mélange de deux stéréoisomères ce qui s'explique parfaitement si l'on étudie le processus de déshydratation du diol : le carbonium en C_9 détruit la stéréochimie.



L'isomère (VI *a*) qui est le moins gêné stériquement se forme en plus grande proportion (80 %). Les pourcentages sont déterminés d'après les spectres R. M. N. On note en effet à côté du pic à 8,41 τ du méthyle en C_5 de (VI *a*) un pic à 8,32 τ correspondant au méthyle en C_5 de (VI *b*) : le glissement vers les champs forts de ce pic quand on passe de (VI *b*)

à (VI *a*) correspond à la suppression de l'interaction diaxiale 1-3 du méthyle en C_9 qui devient équatorial. Les aires relatives de ces pics et de ceux du proton oléfinique des deux isomères permettent de déterminer les proportions de (VI *a*) et de (VI *b*) dans ce mélange.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) Du fait de la présence de la double liaison 6-7 il n'existe qu'une seule structure pour cet oxyde.

(2) M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, P. Legendre et J. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 379.

(3) G. Buchi et N. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2318.

(4) M. Mousseron-Canet, A. Bartissol et J. C. Mani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2703.

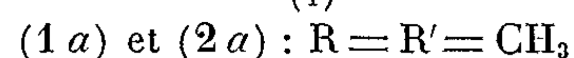
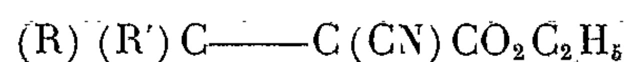
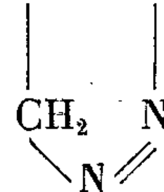
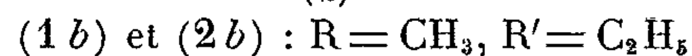
(5) C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, New-York, 1963, p. 182-183.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, rue École-Normale, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la décomposition thermique de quelques cyano-3 éthoxycarbonyl-3 pyrazolines-1 disubstituées en (4) par des radicaux aliphatiques ou aromatiques.* Note (*) de MM. **Jack Hamelin** et **Robert Carrié**, transmise par M. Max Mousseron.

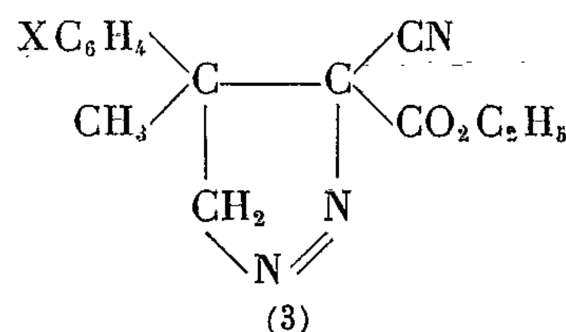
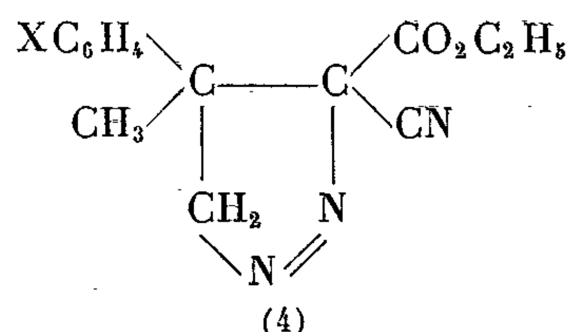
La décomposition thermique des dialcoyls 4.4-cyano-3 éthoxycarbonyl-3 pyrazolines-1 conduit à des mélanges de cyclopropanes et de composés éthyléniques. Dans les mêmes conditions les composés à la fois arylés et alcoylés en (4) donnent uniquement des composés éthyléniques. La formation de ces oléfines s'explique par une migration des groupements alcoylés ou arylés du carbone (4) sur le carbone (5) du cycle pyrazoline, suivant un réarrangement du type désamination pinacolique.

1. 1° L'addition du diazométhane en solution éthérée à 0° sur les composés (1) conduit à des Δ^1-pyrazolines huileuses qui se décomposent à la température ambiante ($\nu_{N=N}$ 1540 cm^{-1}, absence de bande ν_{N-H}).

L'examen des propriétés spectroscopiques (ultraviolet et infrarouge) et du comportement chromatographique de (1 *b*) étudié au laboratoire ([1]) ne permet pas la mise en évidence de deux isomères. Récemment Mc Greer et coll. ([2]) ont montré, à l'aide de la R. M. N., l'existence des deux isomères géométriques dans les proportions 1/1 pour les esters méthyliques.

2° D'autre part, nous avons établi antérieurement ([3]) que l'addition du diazométhane sur les α-cyanocinnamates d'éthyle substitués, isomères géométriques conduisait aux deux Δ^1-pyrazolines isomères attendues de formules (3) et (4).

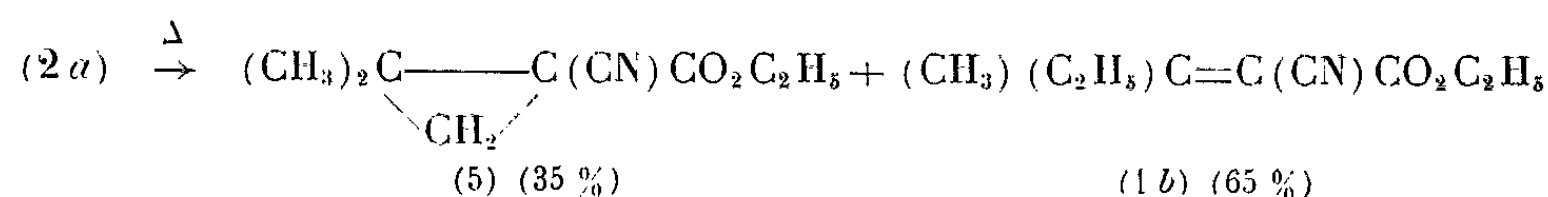



2. La décomposition thermique des pyrazolines (2), (3) et (4) est réalisée dans le toluène à l'ébullition.

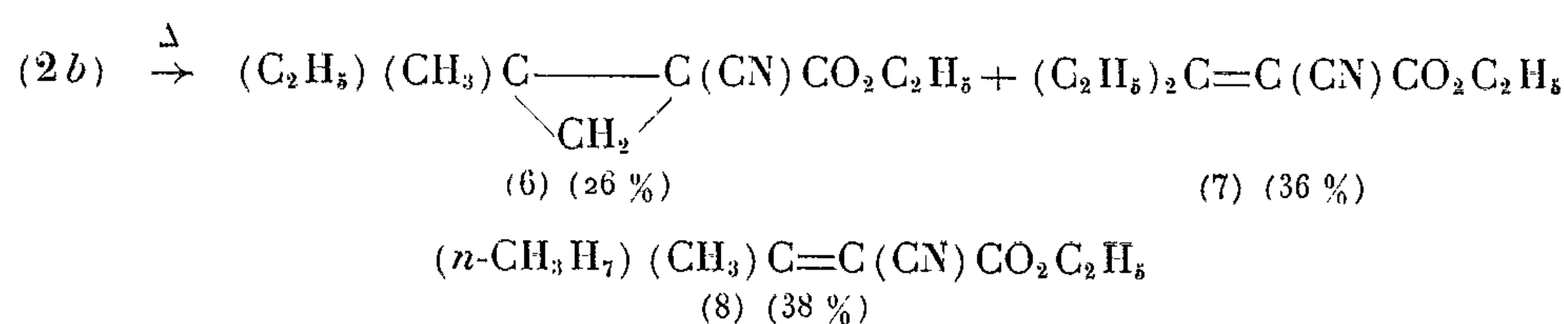
1° La décomposition de la pyrazoline (1) a conduit à un composé huileux de formule brute $C_9H_{13}N_4O_2$. La chromatographie gaz liquide (CGL) sur Ucon Polar, Carbowax, DEGS révèle l'existence de deux pics d'élution. Les composés correspondants ont été séparés en chromatographie préparative sur Ucon Polar 50 HB 2000 (Aérograph) à 150°.

Le composé élué en premier lieu est le cyclopropane (5) [absence de bande $\nu_{C=C}$ en infrarouge, de bande de conjugaison en ultraviolet et d'onde polarographique dans le dioxanne aqueux à 50 % en présence de $IN(C_2H_5)_4$].

Le deuxième pic d'élution correspond au composé (1 *b*) identifié par comparaison avec un échantillon authentique, préparé par la méthode de Cope [4],



De même, (2 *b*) conduit au mélange des trois composés (6), (7) et (8).



Les pourcentages sont déterminés par CGL. Ces résultats sont en accord avec ceux des recherches de Mc Greer et coll. [2], relatifs aux esters méthyliques de ces mêmes composés [5].

2° La pyrolyse des pyrazolines (3) et (4) conduit à un mélange dont la chromatographie CGL montre deux pics d'élution (I) et (II) sur carbowax 20 M et apiezon L. Les produits correspondants ont été séparés en chromatographie préparative sur Apiezon L.

	X..........	H.	Cl.	CH_3.	CH_3O.	NO_2.
(3)	% de (I)..............	65	43	60	45	-
	% de (II)..............	35	57	40	55	-
(4)	% de (I)..............	20	15	5	3	5
	% de (II)..............	80	85	95	97	95

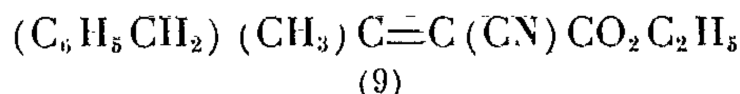
Les deux pics d'élution (I) et (II) ne correspondent pas aux deux cyclopropanes attendus [3]. L'examen des spectres ultraviolets et surtout R. M. N. des deux fractions montre qu'elles ne peuvent correspondre à deux cyclopropanes isomères et sont en fait des mélanges.

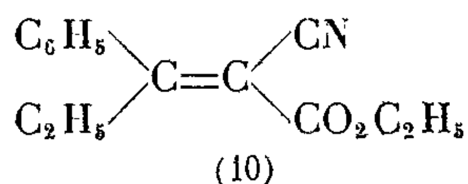
Une étude plus détaillée a été effectuée lorsque X = H. La chromatographie sur DEGS permet le dédoublement du pic d'élution (I) [pics (I *a*) et (I *b*)].

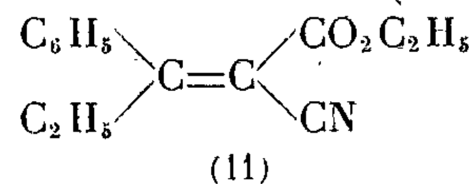
a. La fraction (II) est identique au produit obtenu lors de la condensation de la benzylméthylcétone sur le cyanacétate d'éthyle selon Cope [4] [volume de rétention, spectre ultraviolet, infrarouge et $\text{É}_{1/2} = -1{,}66$ V (E. C. S.) (dioxanne aqueux 50 % et $IN(C_2H_5)_4$) semblables].

Un dosage polarographique montre que (II) est uniquement le composé (9). Les deux isomères géométriques n'ont pu être séparés en CGL,

mais le spectre de R. M. N. montre l'existence des deux isomères dans les proportions d'environ 50 % : $\delta_{\beta\, CH_3}^{(TMS)} = 2{,}10;\ 2{,}24.10^{-6}$ (solution dans CCl_4).

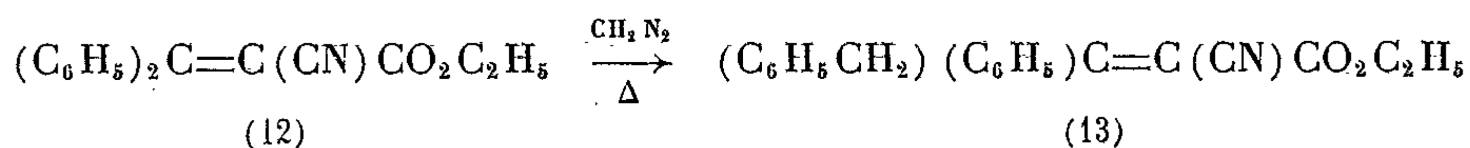






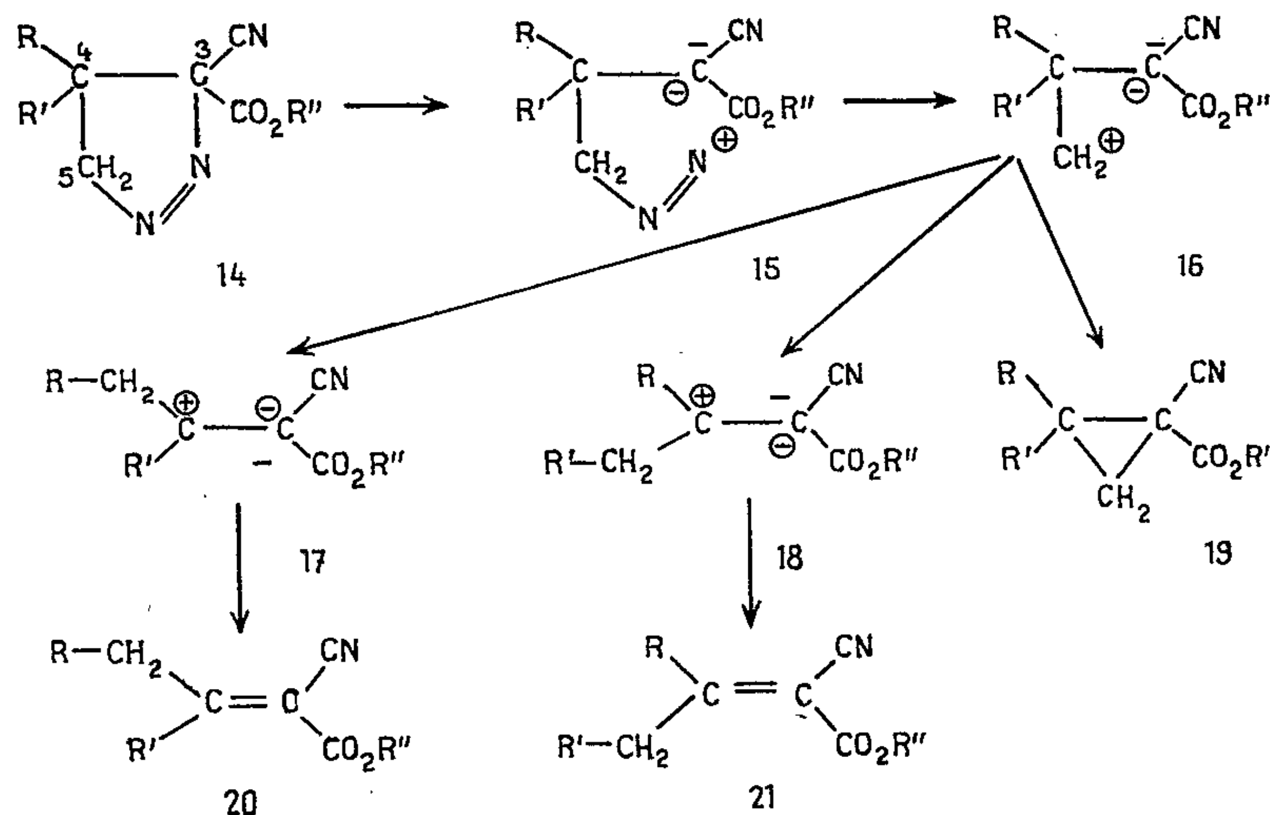
b. De la même manière, on établit que les fractions (I *a*) (30 %) et (I *b*) (70 %) sont constituées uniquement des isomères géométriques (10) et (11) [$E_{1/2} = -1{,}36$ V (E. C. S.) dans le dioxanne aqueux 50 %]. L'étude des isomères purs montre que leur présence dans ces proportions ne résulte pas d'une isomérisation thermique, soit lors de la décomposition thermique, soit lors de la chromatographie.

3° L'addition de CH_2N_2 sur le β-phényl α-cyano-cinnamate d'éthyle (12) donne une pyrazoline instable qui conduit à l'homologue β-benzylé (13) contrairement à ce qui a été publié antérieurement ([3]).



3. Lors de la décomposition thermique des pyrazolines dialcoylées sur le carbone (4), il se forme le cyclopropane correspondant et les composés éthyléniques résultant de la migration des groupements alcoylés du carbone (4) sur le carbone (5). Avec les pyrazolines disubstituées en (4), dont l'un au moins des substituants est aromatique, il ne se forme que les dérivés éthyléniques résultant de la migration.

Par chauffage, la pyrazoline (14) ($R'' = C_2H_5$) conduit à l'ion diazonium (15) qui, par perte d'azote, donne l'ion bipolaire (16), et à ce stade, les groupements R et R′ migrent sur le carbone (5) chargé positivement.



L'absence de stéréospécificité s'interprète bien car dans les intermédiaires, il y a possibilité de rotation autour de la liaison $C_3—C_4$.

La migration des radicaux entrant en compétition avec la formation de cyclopropane, l'absence de cyclopropane (19) lorsque R est aromatique peut résulter de l'aptitude migratrice du radical phénylé ([6]). La plus grande proportion de dérivés benzylés obtenue à partir des pyrazolines *cis* (4) semble résulter de la structure plus favorable à la migration du radical phényle sur le carbone (5).

L'étude de la décomposition thermique des pyrazolines est actuellement étendue à d'autres composés. L'influence de la géométrie de la pyrazoline et des conditions de la décomposition feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) R. CARRIÉ, R. BOUGOT et B. POTTEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2859.

([2]) D. E. MC GREER, R. S. MC DANIEL et M. G. VINJE, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1389.

([3]) J. HAMELIN et R. CARRIÉ, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1332.

([4]) A. C. COPE, C. M. HOFFMANN, C. WICKOFF et E. HARDENBERGH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453.

([5]) R. MELSCOET, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, juillet 1965.

([6]) C. K. INGOLD, *Structure and mechanism in organic Chemistry* (M. S. Newman Ed.), John Wiley and Sons Inc., New-York, 1956, chap. 9, p. 481.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences, 1, *quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

TECTONIQUE. — *La limite septentrionale du bassin houiller de la Lorraine.* Note (*) de MM. **René Guerrier** et **Pierre Pruvost**, Membre de l'Académie.

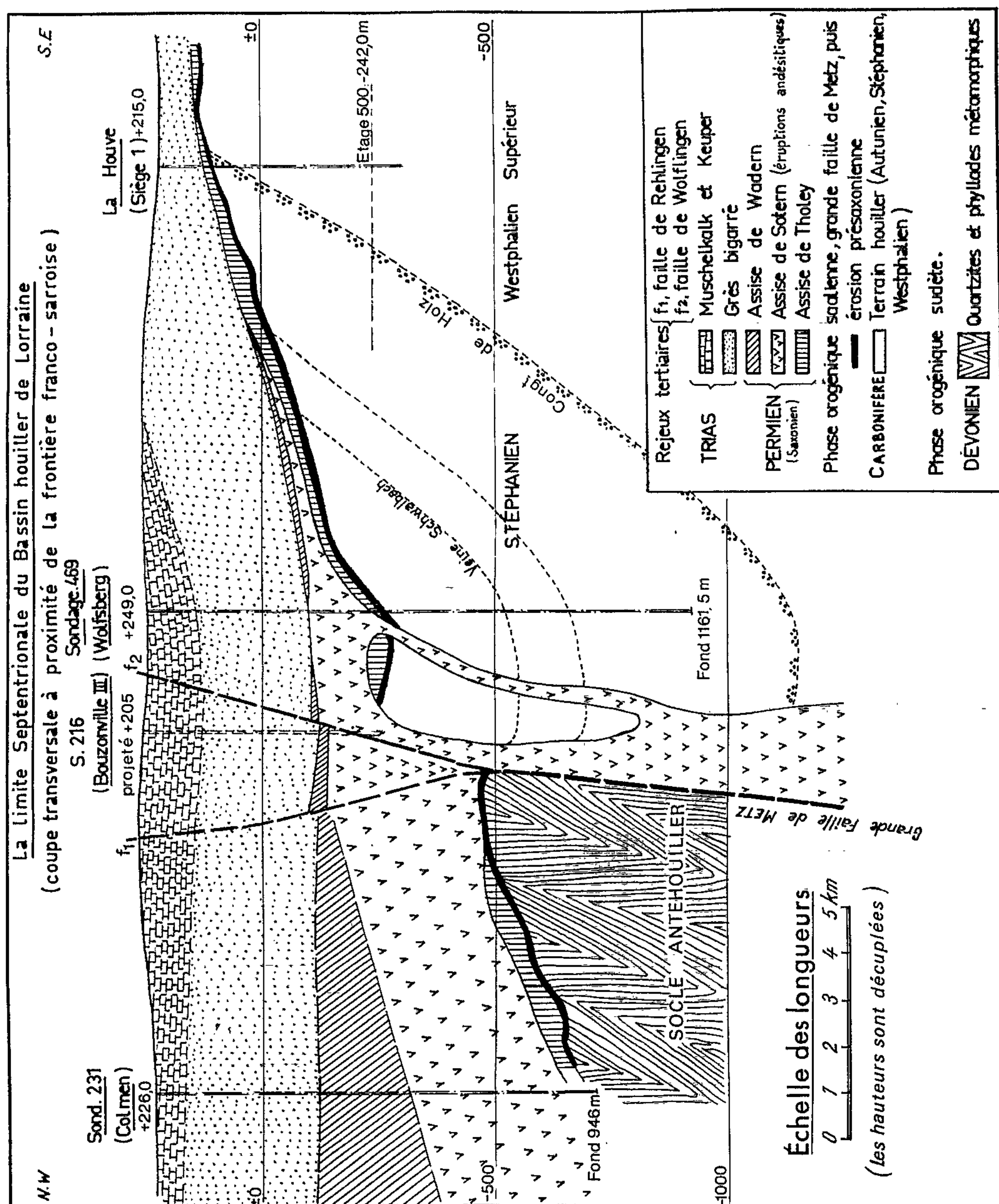
Le gisement houiller de la Lorraine est limité au Nord par une importante fracture (faille de Metz), imputable à la phase saalienne de l'orogenèse hercynienne.

Les dépôts houillers de Sarre et Lorraine reposent sur un substratum de terrains anciens, principalement dévoniens, redressés et plissés après le Carbonifère inférieur (Viséen), c'est-à-dire à la phase sudète de l'orogenèse hercynienne. Mais ils offrent, de plus, cette particularité que leurs assises se débordent les unes les autres vers le Nord. De sorte que, seule, la plus récente, celle de Lebach (Autunien), au terme de cette transgression, vient reposer directement sur le socle antéhouiller, au Nord du bassin, dans le Palatinat bavarois ([1]). Ceci est imputable à un mouvement de bascule du substratum, contemporain de l'accumulation houillère, qui a progressivement déplacé l'aire de sédimentation.

Les observations que nous présentons ici, sans remettre en question ce dispositif général, lui apportent cependant un important correctif en ce qui concerne la nature *actuelle* de la limite septentrionale du bassin, tout au moins le long de son prolongement souterrain en Lorraine et spécialement du point de vue de ses réserves en charbon.

Notre attention a été attirée sur cette limite par les résultats de la prospection gravimétrique, qui a mis en évidence une forte anomalie positive, assez inattendue, dans le région de Metz. Elle s'étend, à partir de cette ville dans la direction Nord-Est, sous forme d'une ellipse très allongée, dont le grand axe Sud-Ouest - Nord-Est, passe sous Noisseville, Charleville-sous-Bois et Valmunster, entre Metz et la frontière. Or, Mme M. Grangeon, étudiant en 1960 ([2]) les roches rencontrées par d'anciens sondages, constatait que, le long de ce parcours, les sondes avaient rencontré, sous les morts-terrains, de puissantes « coulées de porphyrites » et que celles-ci étaient donc responsables de l'anomalie gravimétrique positive. Elle soulignait également (p. 15) que sur le même tracé avaient joué des failles affectant les terrains secondaires.

Et voici que les résultats d'une campagne de sondages profonds, récemment exécutés par les Houillères du bassin de Lorraine et les Charbonnages de France, dans le champ de Falck, au Nord de la Houve, confrontés avec les coupes des sondages anciens, nous ont révélé, de plus, que le terrain houiller y était limité au Nord par un accident, actuellement masqué par la couverture jurassique, et qui est pourtant très brutal puisqu'il affronte les assises supérieures du Houiller (Assise d'Ottweiler d'âge stéphanien) au socle dévonien métamorphique. Nous désignerons cette cassure sous



le nom de « Grande faille de Metz ». Son rejet vertical atteint certainement (et dépasse vraisemblablement) 2000 m dans cette région. Elle constitue *la limite septentrionale du bassin houiller lorrain, au-delà de laquelle il apparaît désormais inutile de rechercher l'extension de sa partie exploitable.*

NATURE ET AGE DE LA GRANDE FAILLE DE METZ. — Les faits sur lesquels nous appuyons cette affirmation sont d'ordre stratigraphique et tirés de la connaissance acquise, au cours des travaux miniers dans le bassin lorrain, concernant la composition des terrains permiens

(Ober-Rothliegendes = Saxonien), qui se sont déposés en discordance sur le terrain houiller, après que celui-ci eût été plissé (phase orogénique saalienne de H. Stille). Insérés entre le Houiller et les Grès bigarrés du Trias, ils recouvrent une surface irrégulière, creusée de chenaux et de cuvettes, modelée par la profonde érosion ([3]) qui a suivi le plissement.

Ce Permien comporte deux épisodes sédimentaires, encadrant les produits d'un volcanisme intense. Ce sont, de bas en haut :

1° Des conglomérats rouges à galets de quartz et de quartzite, des grès lie de vin, alternant avec des argiles versicolores (*Assise de Tholey*) (E. Weiss, 1888) ([4]).

2° Des épanchements de porphyrites (andésites), porphyres quartzifères, mélaphyres, associés à des tufs et brèches porphyriques (*Assise de Sötern*) (H. Grebe, 1881).

3° Des conglomérats rouge violacé, *reprenant en galets les roches éruptives sous-jacentes* (*Assise de Wadern*) (E. Weiss, 1888). Ils sont surmontés de grès rouges feldspathiques à ciment dolomitique et d'argiles versicolores (*Assise de Kreuznach*) (H. Grebe, 1881).

Sur la partie centrale du gisement houiller lorrain, seules les deux assises sédimentaires sont présentes, la supérieure identifiable grâce aux galets de roches éruptives qui la caractérisent. C'est seulement à l'approche du bord septentrional du bassin que les sondages révèlent la présence des coulées andésitiques intermédiaires, sources de ces galets.

Par exemple, le sondage de Wolfsberg (S. 469), récemment implanté dans le champ de Falck, après avoir traversé 483 m de Trias, recoupé ensuite une coulée d'andésite de 142 m de puissance, puis les grès rouges et les conglomérats de l'assise de Tholey, est entré à la cote — 358 (profondeur : 607 m) dans le terrain houiller d'Ottweiler, renfermant plusieurs filets de charbon, dont un groupe, recoupé à 766 m de profondeur, représente la veine Schwalbach (= veine n° 2 de la Houve), de l'assise de Sarrelouis. De plus, à 550 m de profondeur, le carottage continu a montré le contact subvertical entre la roche éruptive et les conglomérats de Tholey, qu'elle coupe à l'emporte-pièce. Ainsi, par une coïncidence remarquable, la sonde s'est trouvée placée sur l'un des filons nourriciers de la coulée (*fig.*).

Or, on est au voisinage immédiat de la grande faille de Metz, puisque les sondages de la région de Bouzonville et de Colmen, plus au Nord, sont sur un domaine où le Permien, avec ses masses éruptives, repose directement sur le socle dévonien, socle que l'ancien sondage d'Alzing S. 225 a touché à 610 m de profondeur. Notre coupe fait apparaître que la base des terrains permiens est ici une surface régulièrement inclinée (d'environ 20°) au Nord-Ouest, à peine altérée par les petites failles tertiaires, mais nullement affectée par la faille de Metz, dont l'amplitude est d'un tout autre ordre et dont l'antériorité au dépôt du Permien est ainsi géométriquement démontrée.

La brutalité de l'accident ancien est, d'ailleurs, encore accusée par l'angle de 45° que fait, avec sa direction, celle des veines exploitées à la Houve qu'elle recoupe l'une après l'autre, y apportant quelques troubles dans leur régularité, par multiplication de petites failles satellites.

Nous avons figuré cette faille comme verticale, pour ne point préjuger du sens de son inclinaison, en attendant que la poursuite de l'exploitation, dans le champ de Falck, en direction de l'Ouest, permette de reconnaître s'il s'agit ou non d'un accident chevauchant (faille inverse), à l'instar de la « Sudliche Hauptsprung » de Sarrebrück, issue des mêmes efforts tectoniques.

Qu'il soit direct ou inverse, cet accident nous révèle une remontée relative du socle antéhouiller, par rapport au bassin carbonifère, sur la bordure septentrionale de celui-ci. Ceci revient à dire que la phase de déformation saalienne fut une réaction compensatrice dirigée en sens inverse de l'affaissement continu du substratum qui s'était opéré, sur cette même bordure, pendant le dépôt du terrain houiller.

Parcours de la faille. — En surface, le parcours de l'accident est jalonné par des rejeux tertiaires affectant les morts-terrains; les failles de Wolflingen et de Rehlingen nous servant de guides, ceci nous conduit jusqu'à la traversée de la Sarre avec des décrochements transversaux mineurs. Puis, à partir de la rive droite de la Sarre, émergeant de la couverture triasique, on voit affleurer la masse des roches éruptives permiennes dans le prolongement de celles qui, à Metz, provoquent l'anomalie gravimétrique.

Mais le rejet de la Grande faille de Metz diminue dans cette direction, tandis qu'au contraire il s'accroît considérablement vers le Sud-Ouest. Au méridien de Saint-Mihiel-Commercy, les recherches pétrolières ont, en effet, jalonné le parcours souterrain de l'accident qui passe entre Saint-Mihiel et Lérouville, avec un rejet vertical atteignant ici 4 000 m. Tandis qu'au Nord, le sondage de Courcelles est entré directement dans le Dévonien sans intercalation de Houiller, à quelques kilomètres au Sud, celui de Gironville 101 de la S. N. P. A. a mis en évidence la présence de tout le Westphallien, riche en veines de houille dont les plus profondes sont à l'état d'anthracite. Or l'épaisseur de ce Houiller est supérieure à 4 000 m. Ici, également, de petits accidents tertiaires de même direction, mais de rejet inverse, jalonnent la grande cassure ancienne, depuis Metz jusqu'à Saint-Mihiel.

Ainsi, tandis que la « Sudliche Hauptsprung » de Sarrebrück diminue régulièrement d'amplitude depuis Frankenholz dans la direction du Sud-Ouest, pour s'amortir en un simple pli anticlinal renversé dans le gisement de Lorraine, en sens inverse, la « Grande faille de Metz », sa contemporaine et de même direction, prend son relais à 20 km au Nord à partir de la traversée de la Sarre, pour constituer en territoire français la limite septentrionale du gisement exploitable. Elle est actuellement

traçable jusqu'à la vallée de la Meuse, et jusque-là, son rejet ne cesse d'augmenter. Mais elle diffère peut-être de sa jumelle par le fait qu'elle est certainement un accident profond intéressant le socle induré. C'est pourquoi elle a servi d'exutoire au volcanisme qui s'est déchaîné à cette époque un peu partout en Europe occidentale, lors de la période de détente qui a suivi l'orogenèse saalienne.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) Comme, d'ailleurs, dans le prolongement occidental du bassin, le sondage de Vacherauville, près de Verdun, aurait rencontré l'Autunien.

(2) M. Grangeon, *Rapport B. R. G. M.*, n° A 1677-11, 1961. Renseignements sur les anciens sondages de Bouzonville I et de Colmen (Moselle).

(3) Précisément, l'ampleur de l'érosion qu'a subie, à ce moment, la Cordillère de l'Europe moyenne nous est ici révélée puisqu'elle a aboli (*voir* figure) plusieurs milliers de mètres de sédiments houillers, s'étendant au Nord de la faille de Metz, n'épargnant guère que ceux qui se sont trouvés ensevelis au pied de son escarpement.

(4) Cette assise de Tholey marque la reprise de la sédimentation après la phase orogénique saalienne. Elle est, en effet, nettement transgressive sur toutes les formations antérieures : ainsi, aux affleurements en territoire sarrois, au Nord d'Ottweiler, elle vient reposer directement sur les couches de Kusel, voire même sur le Stéphanien. C'est pourquoi nous plaçons à sa base la limite entre Autunien (Unter-Rothliegendes) et Permien (Ober-Rothliegendes) et non pas à son sommet comme on l'admettait ordinairement jusqu'ici [*cf.* la légende de la récente (1964) carte géologique au 1/100 000e de la Sarre].

(Houillères du bassin de Lorraine, Direction-Exploitation, à Merlebach, Moselle.)

STRATIGRAPHIE. — *Sur la découverte de Charophytes oligocènes à la base du Continental terminal de la région d'El-Biod (Tinrhert, feuille au 1/500 000 Hassi-Inifel, Sahara algérien).* Note (*) de MM. **Georges Busson** et **Louis Grambast**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte de Charophytes près de la base du Continental terminal permet de dater de l'Oligocène inférieur, ou éventuellement de l'Éocène supérieur, le début de cette formation dont l'extension est considérable et dont l'âge était jusqu'alors inconnu, dans des limites allant de l'Éocène au Miocène inclus.

Les plateaux du Tinrhert et du Tademaït sont constitués d'une formation souvent appelée, à la suite de C. Kilian [1], *série hamadienne*. Cette série de nature lithologique principalement argilo-carbonatée, d'origine marine ou lagunaire, est d'âge crétacé supérieur et éocène inférieur. Elle plonge en direction du Nord et passe ainsi sous une importante formation détritique dénommée [1] *Continental terminal*. Par sa superposition à la série hamadienne, ce Continental terminal peut évidemment être considéré comme Tertiaire : mais les arguments paléontologiques existant jusqu'ici ne permettaient pas d'être beaucoup plus précis, quant à son âge.

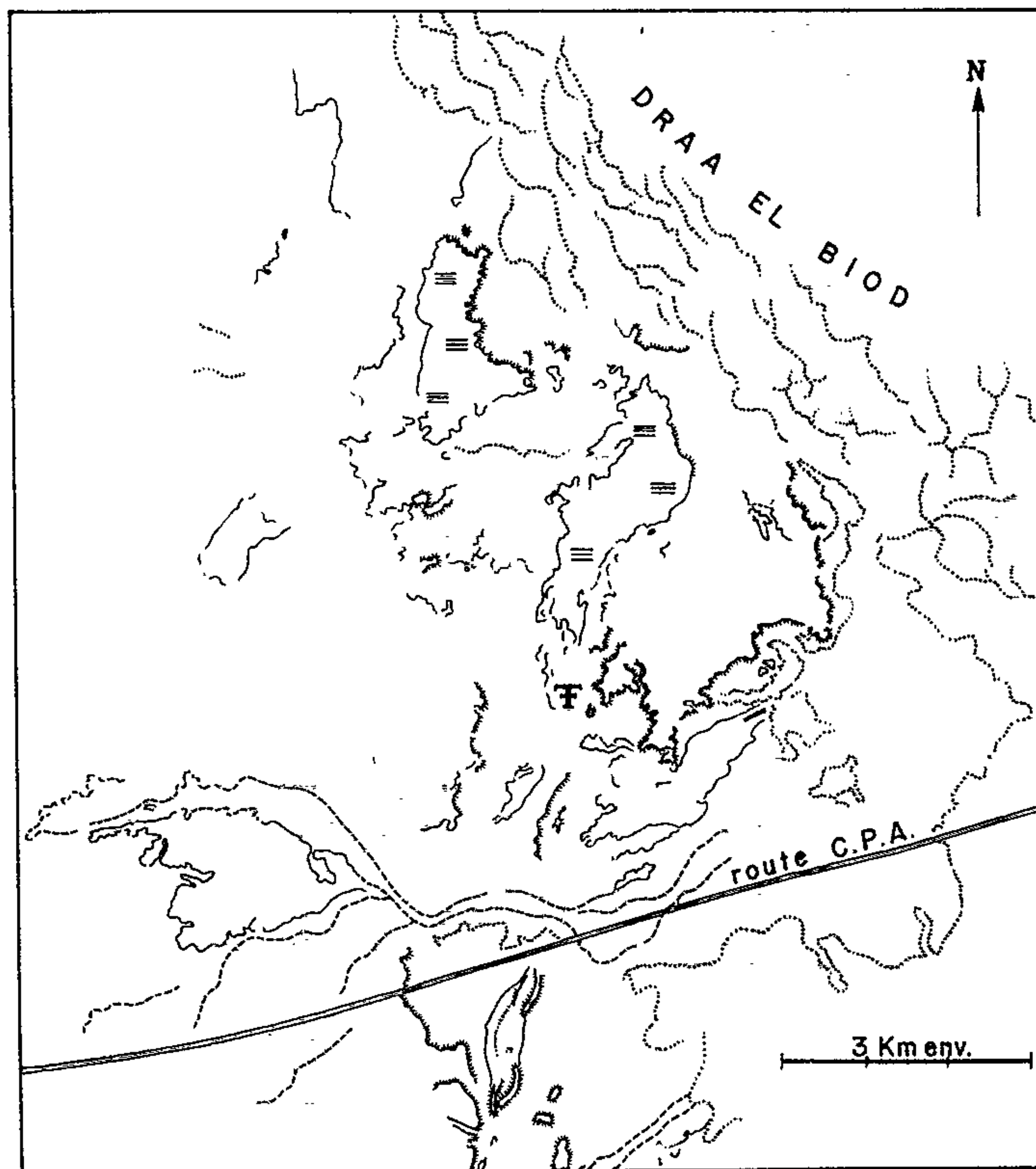
En effet, de grands troncs d'arbres silicifiés ont bien été signalés dans la région allant de Bel Guebbour à El Biod, par Foureau en 1893 [2], puis par Kilian en 1930 [3]. A l'époque, ces bois n'ont fait l'objet d'aucune étude. Plus tard, J.-P. Lefranc [4], J. Bonnet, *in* Koeniguer [5] et nous-même (G. B.) récoltions de ces bois à la base du Continental terminal et les faisions déterminer par le Professeur E. Boureau et ses élèves. Depuis une quinzaine d'années, une flore a ainsi été décrite [Boureau [6], [7]; Koeniguer [5]; Louvet [8]] dont le cachet tertiaire est établi par l'abondance des Dicotylédones; caractère qui l'oppose aux flores du Continental intercalaire, d'âge mésozoïque et riche en Gymnospermes. Par ailleurs, certaines parentés ont pu être mises en évidence [8] avec des flores mieux datées, en particulier de l'Oligo-miocène d'Égypte.

Cependant, il n'en subsistait pas moins une assez grande incertitude quant à l'âge de la base du Continental terminal; incertitude que J.-C. Koeniguer exprimait en 1963, à peu près dans les mêmes termes que R. Karpoff [9], onze ans auparavant : « Les grès à bois fossiles du Tinrhert sont peut-être de l'Éocène tout à fait supérieur, ou de l'Oligocène, ou encore du Miocène inférieur » [[5], p. 193].

Cette année enfin, J.-P. Lefranc [10] indiquait, dans un résumé de note concernant le Continental terminal de la région dont nous traitons ici, que des travaux récents permettent de lui donner un âge éocène supérieur certain. Nous n'avons pas connaissance de ces travaux, non encore publiés, toutefois leurs conclusions ne semblent peut-être pas concorder exactement avec les observations que nous avons pu faire et qui sont exposées ci-après.

L'affleurement nous ayant fourni des fossiles est compris sur la feuille au 1/200 000 *El-Biod* (feuille Nord-Ouest du 1/500 000 *Hassi-Inifel*). L'endroit exact se situe à 11 km au Sud-quart-Sud-Ouest du puits d'El-Biod. Il est localisé avec précision sur la carte schématique que l'un de nous (G. B.) a dessinée sur le terrain et en utilisant les photos aériennes (11), à l'échelle approximative du 1/130 000.

Le Continental terminal se présente là comme une alternance de grès et graviers, localement jaunes, le plus souvent d'un rouge terreux; ces grès



sont littéralement jonchés de troncs et de débris de bois silicifiés, en général noirâtres. Dans un tel gravier jaunâtre, apparaît une lentille de calcaire dolomitique, dur et massif, présentant en surface des moules externes de gyrogonites de Characées actuellement dissoutes. Un broyage lent et minutieux de l'échantillon, au laboratoire, nous a permis d'isoler un grand nombre de ces moules, ainsi que des oospores d'une façon générale, en assez mauvais état.

La lentille fossilifère n'est distante que d'une dizaine de mètres de formations hamadiennes sous-jacentes au Continental terminal. Les renseignements stratigraphiques qu'on déduira de son contenu pourront donc valablement s'appliquer à l'âge du début de cette formation.

Les restes de Charophytes examinés par l'un de nous (L. G.) se rapportent pour la plupart au genre *Gyrogona* (Lamarck) Gramb., connu en Europe du Lutétien au Stampien [12].

L'examen des moules externes permet de préciser qu'à côté de formes lisses qui peuvent se rapporter au *G. wrighti* Gramb., observé du Sannoisien au Stampien inférieur, existent des types fortement ornés se rattachant donc au vaste groupe du *G. cælata* (Reid et Groves) Gramb., lequel, surtout développé dans l'Éocène supérieur, ne paraît pas dépasser le Sannoisien. La forme saharienne, dont l'ornementation est constituée de bâtonnets régulièrement espacés et très saillants, est nouvelle et ne peut donc apporter d'indications chronologiques précises.

Par ailleurs, des formes allongées obtenues seulement à l'état d'oospores très mal conservés évoquent, les unes un *Chara sensu stricto*, d'aspect moderne, les autres, les plus grosses, un *Rhabdochara*, genre observé jusqu'ici seulement à partir de l'Oligocène [12].

Un tel ensemble paraît indiquer l'Oligocène inférieur [13] ou éventuellement moyen. Toutefois, du fait de la conservation très insuffisante des formes longues, un âge éocène supérieur ne peut être véritablement exclu.

Le fait de dater en un point la base du Continental terminal, amène aussitôt à se poser une question : dans quelle limite géographique cette détermination stratigraphique reste-t-elle valable ? Il est évident qu'une telle attribution ne saurait être étendue à des provinces voisines du Sahara algérien, telle que la Syrte ou l'Atlas saharien, domaines dans lesquels la série détritique tertiaire débute par des niveaux d'âge varié pouvant appartenir parfois à l'Éocène. Notre conclusion ne peut probablement même pas s'appliquer à l'ensemble du « Mio-Pliocène » [14] du Bas-Sahara : car il est probable que, selon les points, cette formation peut commencer avant ou après l'Oligocène. Cependant, *tout le long de la limite septentrionale de la Hamada de Tinrhert, d'Hassi-Mseggueм à Oudoumé* [15], la base de ce Continental terminal présente une homogénéité assez remarquable : grande analogie de faciès soulignée en tous lieux par l'extrême abondance, à la base de la formation, de grands troncs silicifiés; analogie relative aussi dans le terme de la série hamadienne qui supporte la formation (Paléocène du Tinrhert oriental, Éocène inférieur du Mseggueм). Aussi, croyons-nous légitime d'étendre notre résultat à ce domaine s'étendant sur quatre degrés de longitude, où nous désignerons désormais la formation des grès à bois du Continental terminal sous le nom plus précis de « grès oligocènes ».

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) C. Kilian, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1931, p. 109-111.

(2) F. Foureau, *Bull. Soc. géogr.*, 14, 7e série, 1893.

(3) C. Kilian, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1930, p. 125.

(4) J. P. Lefranc, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, no 11, 1952, p. 253-254.

(5) J. C. Koeniguer, *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1963.

(6) E. Boureau, *Bull. Mus. nat. Hist. nat.*, 23, (3), 1951, p. 331-338.

(7) E. Boureau, *Ibid.*, 1951, p. 706-712.

Il y a une contradiction formelle entre les indications de gisement données par M. E. Boureau, d'après les renseignements fournis par le collecteur et celles publiées au même moment par le collecteur lui-même : dans le premier cas, les grès à bois sont superposés à la hamada crétacée, mais sous-jacents aux calcaires éocènes à Foraminifères ; dans le deuxième cas, ces grès à bois sont sus-jacents aux calcaires éocènes à Foraminifères qu'ils ravinent.

(8) P. Louvet, 89e *Congr. Soc. Sav.*, 1964, p. 251-301.

(9) R. Karpoff, *C. R.* 19e *Congr. géol. int.*, Alger, 1952, p. 201-231, fasc. VIII.

(10) J. P. Lefranc, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1965, p. 80.

(11) Mission Algérie 1959, NH 32 I, photos 168 et 193.

(12) L. Grambast, *Édit. Technip*, 1959, p. 1-12.

(13) L. Grambast, *Mém. B. R. G. M.*, 28, 1964, p. 1009-1011.

(14) Comme le rappelle R. Karpoff (10), cette formation continentale rouge a été appelée successivement terrain saharien par Ville, terrain ancien d'atterrissement par Rolland, terrain des gours par Flamand. Le terme qui a généralement prévalu est celui de Miopliocène dû à Thomas.

(15) Au-delà d'Oudoumé, en direction du Nord-Est, l'erg vient en superposition de la série hamadienne, dissimulant pour la plus grande partie le Continental terminal qui surmonte cette série hamadienne.

(Laboratoire de Géologie du Muséum national d'Histoire naturelle, 61, rue de Buffon, Paris, 5e
et *Laboratoire de Morphologie végétale et de Paléobotanique de l'Institut de Botanique de Montpellier, 5, rue Auguste-Broussonnet, Montpellier, Hérault.)*

STRATIGRAPHIE. — *Observations géologiques au Sud-Est d'Asunción (Paraguay).* Note (*) de M. **Roman Karpoff**, présentée par M. Pierre Pruvost.

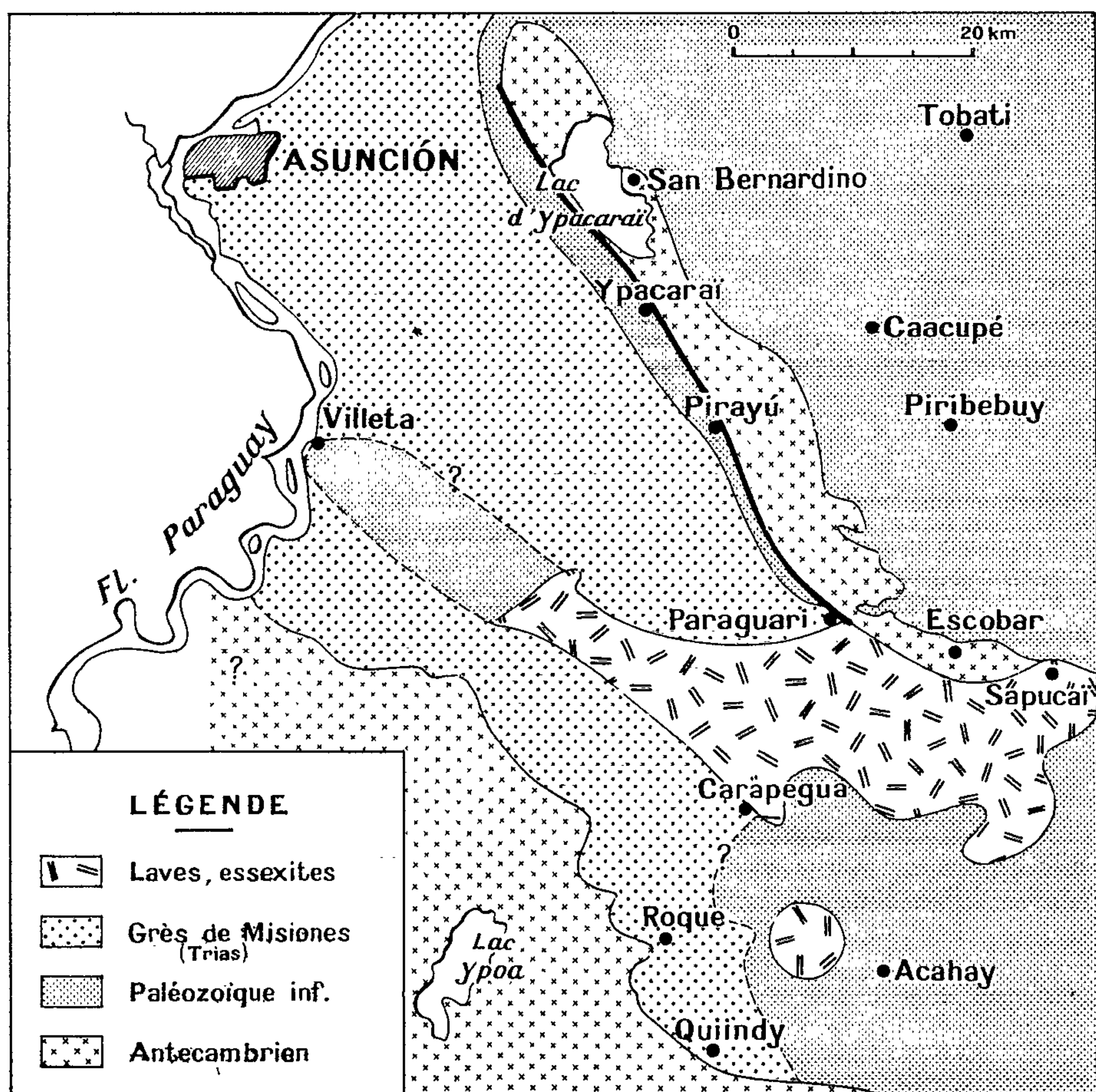
Une mission récente au Paraguay nous permet d'apporter quelques précisions sur la stratigraphie de la région qui s'étend à l'Est et au Sud de Paraguari, petite ville située à 65 km au Sud-Est de la capitale, Asunción.

Dans la partie orientale du pays, l'Antécambrien était surtout connu jusqu'à présent dans deux secteurs principaux, l'un, septentrional, situé au Sud du rio Apa, l'autre autour de Caapucú, au Sud d'Asuncion. Nous pouvons maintenant mettre en évidence un troisième secteur plus petit qui s'étend, sur 50 à 70 km peut-être, à l'Est et au Nord de Paraguari.

A la sortie Est du village d'Escobar, à 11 km à l'Est de Paraguari, la route de Sapucaï entame sur une courte distance, des schistes plissés rouges accompagnés de grès fins peu ou point métamorphiques. Les bancs renferment des galets dispersés, parfois ornés de nombreuses stries d'origine glaciaire orientées dans plusieurs directions. La série schisto-gréseuse plissée disparaît au Nord sous les hautes falaises claires du Cerro Santo Tomás dont le conglomérat de base et les grès, cambriens ou ordoviciens, sont coupés par une belle essexite bleue et plongent très légèrement vers l'Est. Épais de près de 700 m, ces grès passent sous un Gothlandien schisteux bien daté [(1), (2), (3)] suivant un schéma typiquement saharien.

A 6 km à l'Est d'Escobar et à quelques kilomètres vers le Sud, la série schisto-gréseuse plissée, à galets striés, qu'il convient d'appeler « Série d'Escobar », est recouverte par de puissantes coulées subhorizontales de laves variées, mésozoïques ou plus récentes, issues de centres d'émission en relief. Les laves atteignent le pied méridional de l'escarpement paléozoïque autour de Sapucaï, puis s'en écartent vers le Sud-Ouest et remontent, jusqu'à Paraguari à l'Ouest, laissant la série d'Escobar dégagée sur un front Est-Ouest de 16 km le long de la falaise. A côté de Paraguari, la série d'Escobar s'étend sans hiatus vers le Nord-Ouest où elle constitue la partie inférieure du Cerro Negro et la totalité du Cerro Christo Redemptor. La série a déjà été observée au pied de ce relief, d'une part par H. Harrington (1) qui en a compris l'origine glaciaire, mais en fait du Permo-Carbonifère (Gondwana) effondré; d'autre part par H. Pützer qui en fait un Précambrien ancien (2). Nous l'avons retrouvée, verticale et recouverte par le conglomérat horizontal de base du Paléozoïque, à 6 km au Nord-Est de Paraguari, le long de la route de Piribebuy. Au Nord-Ouest, une large plaine couverte d'alluvions marque le passage du horst d'Ypacaraï; le substratum doit en être constitué par la série d'Escobar, dans sa partie méridionale tout au moins. A 22 km au Nord-Ouest de

Paraguari, le bord occidental du horst est en effet jalonné par des rhyolites intrusives dans des schistes et des grès durcis et bréchiformes, d'origine probablement glaciaire et d'âge Tubarâo (Carbonifère) selon E. Eckel, qui a décrit ce gisement ([4]); il nous paraît plus logique de classer cet affleurement dans la série d'Escobar. Enfin, plus au Nord, il faut citer le granite antécambrien de San Bernardino, signalé par H. Harrington ([1]), et dont on ignore encore dans quelle série ancienne il s'est mis en place.



L'ampleur de la discordance du Paléozoïque, peut-être cambrien ou ordovicien à sa base, sur la série plissée d'Escobar, permet d'attribuer un âge antécambrien à celle-ci. La présence de galets striés à Escobar et de varves à blocaux au Cerro Cristo Redemptor permet d'affirmer que cette série s'est déposée sous un climat très froid. Enfin, l'absence ou la faiblesse du métamorphisme, qui contraste avec les séries antécambriennes granitisées, métamorphiques et lithologiquement très différentes des autres grands affleurements du Paraguay, nous permettent de préconiser un âge antécambrien supérieur ou infracambrien ([5]) pour la série d'Escobar.

Elle disparaît au Sud sous les alluvions et les coulées de laves de la plaine de l'Arroyo Caañabé, mais il est vraisemblable qu'elle constitue le substratum des laves dans la partie orientale de cette large vallée.

A 17 km au Sud - Sud-Ouest de Paraguari, la plaine de Caañabé est bordée à Carapegua par un plateau gréseux, allongé du Nord-Ouest au Sud-Est. Divers auteurs ont attribué un âge « silurien » à ce relief, et cela dans toute son étendue, jusqu'au lac Ypoa à l'Ouest, ce qui ne cadre pas avec nos observations.

En effet, à 5 km au Sud - Sud-Ouest de Carapegua et à 150 m à peine à l'Est de la grand'route, une petite carrière a entamé des affleurements de grès poreux rouges et jaunes, à stratification entrecroisée et grains de quartz brillants. Ces grès sont tectonisés, avec un pendage atteignant 40° vers le Nord-Ouest, ce qui doit les faire reposer sur des grès kaolineux clairs à stratification entrecroisée, à faciès paléozoïque inférieur, qui affleurent largement vers l'Est et le Sud-Est, où ils sont coupés par le vaste cratère d'Acahay.

La grand'route traverse sur 30 km au Sud de Carapegua, un pays de grès rouges et jaunes plus ou moins argileux. A 2 km au Sud de Quiindy, les bancs ont un pendage Nord, se chargent en galets de quartz et de quartzites et reposent sur le socle antécambrien. Les grès rouges et jaunes forment donc le plateau, à l'Est d'une ligne non précisée passant juste à l'Est de Carapegua et à une certaine distance à l'Est de Quiindy; ils sont discordants, au Nord-Est sur des grès paléozoïques clairs, et au Sud, directement sur le socle. Nous les rangeons dans les « grès de Misiones » d'origine continentale, qu'on rapporte généralement au Trias. Les cartes géologiques existantes doivent donc être rectifiées dans toute cette région, les grès de Misiones formant sans doute un affleurement continu depuis le Nord d'Asunción jusqu'au Sud et à l'Est de Quiindy. Les grès blancs d'un anticlinal situé au Sud-Est de Villeta pourraient toutefois être paléozoïques, à en juger par leur faciès particulier.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) H. J. HARRINGTON, *Geologia del Paraguay oriental, Contrib. Cient. ser. E, Geologia*, 1, Univ. de Buenos-Aires, 1950.

(2) H. PÜTZER, *Geologie von Paraguay*, Berlin, 1962.

(3) R. WOLFART, *Stratigraphie und Fauna des älteren Paläozoikums (Silur und Devon) in Paraguay*, Hannover, 1961.

(4) E. ECKEL, *Geology and mineral resources of Paraguay, Geol. Survey Prof. Paper* 327, Washington, 1959.

(5) P. PRUVOST, *L'Infracambrien* (*Bull. Soc. belge de Géol., de Paléont. et d'Hydrol.*, 9, fasc. 1, Bruxelles, 1951).

(*Société Lyonnaise des Eaux et de l'Éclairage,*
45, rue Cortambert, Paris, 16e.)

STRATIGRAPHIE. — *Nouvelles observations sur la stratigraphie des terrains jurassiques et crétacés de la couverture de l'Argentera au voisinage de Tende (Alpes-Maritimes). Conséquences paléogéographiques.* Note (*) de M. **Jean-François Toussaint**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Découverte d'un niveau de schistes noirs près du sommet de la série à faciès jurassique et mise en évidence de l'âge Crétacé supérieur de deux formations jusqu'ici attribuées au Crétacé inférieur et moyen. Les faciès de celles-ci, apparemment aberrant pour le Crétacé supérieur, posent pour le secteur étudié des problèmes paléogéographiques nouveaux.

La vallée de la Roya et celle de ses affluents sont largement taillées dans les terrains de la couverture mésozoïque et tertiaire du massif ancien de l'Argentera-Mercantour dont elles facilitent l'étude. C'est pourquoi les nombreux travaux ([1]) qui ont porté sur cette région depuis le siècle dernier ont permis de connaître d'une manière déjà fort détaillée, la stratigraphie du Mésozoïque.

Dans la région de Tende en particulier, différents niveaux ont été distingués récemment dans la série mésozoïque par A. Faure-Muret et P. Fallot ([2]). P. Fallot apportait, d'autre part, avec M. Lanteaume des précisions sur ces questions ([3]). Enfin, M. Lanteaume, dernièrement, décrivait des coupes détaillées des terrains sédimentaires de cette région et tentait une synthèse paléogéographique ([4]).

Au-dessus du Trias à faciès souvent briançonnais dans sa partie moyenne ([5]), étaient distingués dans le Mésozoïque de ce secteur :

— Un « Jurassique » calcaire terminé ou non par un hard-ground;
— Un « Crétacé inférieur » basal en calcaires à silex terminé ou non par un fond durci;
— Un « béton » fossilifère à débris d'Ammonites (« barrémiennes »);
— Une série schisteuse noire (« gargasienne ») suivie de niveaux glauconieux (« Albo-Vraconien »);
— Des calcaires et calschistes du Crétacé supérieur.

Cependant, l'existence et l'importance d'anomalies de sédimentation signalées dans le Crétacé supérieur du versant italien de l'Argentera et de l'unité du col de Tende [([6]), ([7])], ont mis en question les conceptions paléogéographiques généralement admises jusqu'ici en incitant à de nouvelles recherches en territoire français.

A l'occasion d'études structurales dans la vallée de la Roya, nous avons pu observer aux abords immédiats de Tende une coupe située à la limite Jurassique-Crétacé ([8]) et dessinée récemment [([3]), p. 47)].

La coupe décrite ici a été relevée en (X = 1020,6, Y = 213,2). La série jurassique-crétacée est là affectée par un léger écaillage orienté Ouest-Est datant probablement de l'époque de mise en place des nappes ([9]). Dans l'unité supérieure, les termes suivants peuvent être observés de bas en haut :

1. Calcaire dolomitisé tendre et blanchâtre à stratification confuse. Cette roche, bien cristallisée, montre une cassure sombre. Elle affleure sur une épaisseur de 30 m au minimum.
2. Passée lenticulaire (3 m de long et 0,80 m d'épaisseur au maximum) de schistes noirs parfois gréseux et renfermant 1 % de carbone à l'état de carbonate. Le faciès de cette formation est par endroits identique à celui qu'offre dans la région, les « schistes ligniteux du Keuper ». Quelques éléments gréseux verdâtres existent vers le sommet de cette formation. Le toit de cette lentille est marqué par un niveau de grès verts épais de 2 à 3 cm.
3. Calcaire dolomitisé blanchâtre, d'épaisseur 4 m environ, renfermant quelques rognons siliceux noirs dont la fréquence augmente vers le haut. Cette formation montre aussi quelques interruptions de sédimentation (fonds durcis locaux) et son toit est souligné par un niveau à nodules ferrugineux.
4. Calcaire bréchique d'épaisseur 3 à 4 m environ. Ce niveau, à ciment rougeâtre, a livré des Bélemnites et des Ammonites indéterminables.

La microfaune (dét. P. Marie), est composée de : *Globorotalites micheliniana* d'O., *Globigerinella aspera* Ehrb., *Globigerina* cf. *triloculinoides* P., *Gumbelina*, *Reussella szajnochæ* Knips., Gastéropodes, Ostracodes.

Le sommet de cette formation est moins bréchique et renferme des rognons siliceux.

5. Calcaire gris à noir, épais de 1 m environ, dont la partie supérieure contient (dét. P. Marie) : *Globigerinella aspera* Ehrb., *Globigerina* cf. *triloculinoides* P., *Gumbelina*, *Enantiodentalina communis* d'O., *Fissurina* sp., *Cristellaria* sp., Ostracodes.

Cette formation passe latéralement (sur 2 m environ) à des calcaires plus gréseux, brun sombre à verdâtre, puis à des formations plus bréchiques à ciment rougeâtre.

6. Calcaire grisâtre analogue au précédent et d'épaisseur 0,5 m.
7. Calcaire bréchique à Céphalopodes indéterminables et à rognons siliceux d'épaisseur 5 m, supportant un calcaire sombre bien cristallisé à passées bréchiques (épais de 2 m environ).
8. Ensemble, formant un ressaut morphologique, de calcaires gris à patine blanche bien stratifiés, surtout à la base. Au sommet, existent des niveaux plus calcschisteux. Cet ensemble épais de 4 m environ renferme des lits de silex.
9. Calcaires lités grisâtres d'épaisseur totale 5 à 7 m. Ces niveaux renferment des lits à rognons siliceux et se terminent par un hard-ground avec niveau de remaniement (débris de Céphalopodes), d'épaisseur 0,5 m, à patine jaunâtre et plus schisteux.
10. Ensemble de calcschistes du Crétacé supérieur à faciès banal.

Le niveau noté 1 est attribuable au Jurassique. Celui noté 2 peut être parallélisé avec le « Purbeckien » des régions plus externes à moins qu'il ne corresponde aux niveaux ligniteux signalés ([8]) dans le Néocomien de la région de Breil. Cependant, sa position correspond sensiblement à celle des passées conglomératiques existant au sommet de la série « jurassique » de l'unité du col de Tende dans le massif du Baral ([7]) et au col de Tende même ([10]), secteurs où la série attribuée au Jurassique supérieur est, il est vrai, mal datée. Le niveau 3 est d'âge crétacé inférieur basal ou plus récent.

Dans l'état actuel des connaissances, le terme 4, qui renferme des Gümbelines et des Globigerinelles, doit être attribué au Crétacé supérieur qui existe donc ici sous un faciès conglomératique. Les formations notées 5

à 7 offrent par endroit, surtout à la base, le faciès des « marnes noires » (*s. l.*) cénomaniennes. En plus de l'argument de superposition, la microfaune confirme leur attribution au Crétacé supérieur. Bien qu'ils offrent sur le terrain un faciès de « Néocomien », les niveaux 8-9 sont attribuables par superposition, et par encadrement ([11]), au Crétacé supérieur.

L'existence de schistes noirs près du sommet du « Jurassique » de la région tendasque permet de penser que, vers la fin de l'époque jurassique, cette région a été affectée par des mouvements mettant en relief une morphologie apte à favoriser le développement local de dépôts à faciès particulier.

La mise en évidence de l'âge crétacé supérieur de niveaux bréchiques et de niveaux à faciès « néocomien », pose le problème de l'âge réel de formations analogues décrites dans les secteurs voisins. Elle montre d'autre part, qu'en zone française aussi, les conditions géographiques du Crétacé supérieur étaient plus complexes qu'on ne le supposait, puisque des faciès apparemment aberrants pouvaient se développer là à cette époque. Elle permet en tous cas, d'étendre au secteur étudié, les hypothèses envisagées précédemment pour la zone italienne.

Des recherches effectuées dans cette optique sur toute la partie française du massif de l'Argentera montreront s'il faut généraliser ces hypothèses.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) En particulier, travaux de S. Franchi, A. Portis, A. Roccati, T. Taramelli et de L. Bertrand et ses élèves.

([2]) A. Faure-Muret et P. Fallot, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 52, n° 241, 1954, p. 283-319; A. Faure-Muret, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1955 (avec bibliographie).

([3]) P. Fallot et M. Lanteaume, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 53, n° 246, B, 1955, p. 45-75.

([4]) M. Lanteaume, *Thèse*, série A, n° 3798 (n° 4649), Paris, 1962.

([5]) A. Guillaume, *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dynam.*, (2), 1962, n° 1, p. 13-18.

([6]) Travaux de Y. Gubler, J. Rosset et J. Sigal, A. Guillaume, R. Malaroda, P. Scherler, C. Sturani, L. Zappi, Bibliographie *in* : A. Guillaume, *Arch. des Sciences*, 15, 1962, fasc. 3, p. 573-589, 591 et 615; C. Sturani, *Mem. Ist. Geol. Univ. Padova*, 22, 1962.

([7]) Dans le massif du Baral : le « Jurassique » (et Néocomien ?) se termine par des calcaires massifs localement détritiques au sommet (Purbeckien ?) qui sont ravinés par un niveau gréseux débutant par des conglomérats à éléments principalement rhyolithiques et surmontés par un mince (2 cm) niveau d'argile rouge (continentale ?). Cet ensemble, attribuable au Crétacé moyen-crétacé supérieur basal, est surmonté par une barre de calcaire à silex renfermant quelques galets de roches silicatées et de grès. Cette dernière formation qui offre sur le terrain, un faciès de « Néocomien », mais renferme du *Microcodium*, peut représenter du Crétacé supérieur. Elle est surmontée par le Lutétien conglomératique discordant. Près du col de Tende, la présence dans le massif de la Punta Bussaia de conglomérats d'âge crétacé supérieur, n'est, d'autre part, pas à exclure (A. Guillaume, communication orale).

([8]) Ufficio geologico d'Italia, Feuilles de Boves et San Remo au 1/100 000, 1934.

([9]) A. Guillaume et J. F. Toussaint, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4159.

([10]) M. Lanteaume, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1964-1965, p. 454-455.

([11]) Les calcschistes sus-jacents ont livré en plusieurs points, une microfaune de Crétacé supérieur.

(*Laboratoire de Géologie dynamique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor Cousin, Paris, 5e.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Sur le rôle des cisaillements crustaux dans le socle varisque de la France.* Note (*) de M. **Maurice-Jacques Graindor**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'ensemble des terrains précambriens et paléozoïques de l'Europe centrale et occidentale forme, on le sait, un socle ancien assez complexe constitué par une succession, du Nord vers le Sud, d'orogènes d'âge décroissant. A l'Est, ce socle se trouve adjacent à la puissante masse continentale Eurasiatique, le long d'un important accident crustal qui coupe l'Europe orientale du Nord-Ouest au Sud-Est; cet accident marque une coupure nette entre l'Europe centrale, varisque et alpine, et la plate-forme russe, comme cela se voit sur la carte tectonique internationale de l'Europe. Naturellement, au fur et à mesure de leur apparition, les orogènes n'ont pas manqué de subir des décrochements engendrés par les cisaillements crustaux ultérieurs : les orogenèses successives et la superposition des cisaillements ont fini par donner au socle européen une structure mosaïquée.

Le socle varisque de la France est placé à la partie extrême du continent : il est aisé de concevoir qu'il ait été particulièrement affecté par les décrochements, pour peu qu'on admette l'existence du mobilisme crustal, quelle que soit la théorie en faveur. Depuis la fin de l'ère paléozoïque, ce socle a été profondément disloqué à sa périphérie où ont pris place les orogènes pyrénéen et alpin. Ces dislocations se sont répercutées dans le socle ancien, notamment par des décrochements; les modifications ont été moins marquées que lors d'épisodes antérieurs, du moins sont-elles mieux identifiées et leur amplitude plus aisément appréciable. Néanmoins, l'unité cratonique que constitue le socle varisque subsiste et nous pouvons y analyser les différents éléments, bien individualisés, qui constituent ce socle et dont les limites sont déterminées par des cisaillements crustaux. Grâce à l'apport nouveau des données géophysiques, de plus en plus nombreuses, et à leur utilisation rationnelle, contrôlée par des résultats de sondages, nous tendons à connaître mieux, sous la couverture sédimentaire qui masque plus de la moitié du socle, l'extension des structures majeures, identifiées par les géologues dans les régions où le socle affleure. On peut donc commencer à envisager l'ensemble du socle français sous un nouvel aspect.

Si l'appartenance du socle français au domaine des variscides est une notion classique, celle-ci doit être nuancée dans sa figuration. En effet, lorsqu'on reconstituait la géométrie des orogènes varisques, on négligeait généralement, jusqu'à présent, de tenir compte du rôle des décrochements crustaux dont l'importance géodynamique et les conséquences structurales sont de conception récente. Selon les travaux géophysiques et les observations géologiques réalisés au cours des dernières années, il faut admettre

que de tels décrochements entraînent des modifications géométriques considérables.

Le schéma structural de H. Stille distingue, au Nord de l'*Alemannischer Scheitel*, la région des plis bretons dominants et au Sud, celle des plis sudètes dominants (*bretonische* et *sudetische Hauptfaltung*). En fait, cette direction structurale sépare deux domaines différents, non seulement quant aux influences des phases tectoniques varisques, mais aussi quant au degré de l'endométamorphisme et partant, pour le socle de la France, de la différence des conditions orogéniques varisques : tectonique de socle stable dans le Nord, tectonique profonde dans le Sud. Je mentionnerai, au passage, sans développer ici ce point, que la présence de plusieurs analogies entre certaines parties du domaine arvéno-vosgien, défini par Jung, et le massif moldanubien, de part et d'autre de cette coupure entre les deux domaines breton et sudète de H. Stille, pourrait apporter un argument supplémentaire aux conceptions qui suivent.

Interprétant les résultats des recherches que j'effectue sur la géologie des formations paléozoïques et antérieures de France et me fondant sur les publications de ces dernières années, je considère que l'*Alemannischer Scheitel*, figuré par H. Stille, correspond à un cisaillement crustal important, engendrant un décrochement à droite de grande amplitude. Le tracé de cette coupure, depuis la baie de Douarnenez jusqu'à Angers, passe par Scaer, Baud, Malestroit, Derval, Candé. Au-delà d'Angers, il se prolonge mais, sous la couverture mésozoïque, tend à passer de la direction N 100° à la direction N 80°. Notons encore que cet important cisaillement subit à son tour, le long du *Mitteleuropaïsche Scharung*, un décrochement à gauche qui, d'Ouest en Est, le décale vers le Nord. Ce nouveau cisaillement, comme le sont les phénomènes crustaux de ce type, appartient à un ensemble de décrochements cumulatifs qui, de la pointe de Bretagne à la région Moravo-Silésienne, disloque, du Nord - Nord-Est vers le Sud - Sud-Ouest, l'orogène varisque de direction axiale Nord-Ouest à Sud-Est. L'âge de ce second décrochement n'est vraisemblablement pas varisque, je pense qu'il est en relation avec les premiers plissements pyrénéens.

Au Nord de l'importante coupure qui divise le socle français, coupure subissant les décrochements qu'on a signalés, se place un domaine où le Paléozoïque non métamorphique paraît avoir subi, bien qu'avec des intensités diverses, les mêmes phases orogéniques. Établies clairement dans le massif des Ardennes, elles semblent devoir se trouver aussi dans l'Ouest, notamment en Normandie depuis qu'un épisode *taconique* y a été mentionné et envisagée la dysharmonie du Dévonien par rapport au Paléozoïque inférieur. Au Sud, le socle est caractérisé par un endométamorphisme varisque énorme : le front des migmatites monte jusque dans le Paléozoïque. Les formations paléozoïques, que n'atteint pas, au moins, la zone des micaschistes supérieurs, constituent une rare exception. J'ai, par ailleurs,

émis des réserves quant à l'assimilation du Briovérien sud-armoricain au Briovérien *sensu stricto* du socle cadomien.

A la différence de la conception exprimée par H. Stille, je considère que la différenciation brutale entre le bloc cristallophyllien varisque du Sud et la partie du socle située au Nord, implique, en plus d'une différenciation structurale originelle dans l'orogène, l'existence d'un important décrochement qui place en regard deux régions initialement plus éloignées l'une de l'autre.

Sans doute, la référence à l'important décrochement de Cornouaille n'est-elle qu'un exemple au seuil de l'étude de la structure mosaïquée du socle français. Tant au Nord qu'au Sud d'autres cisaillements interviennent qui déterminent dans le socle des compartiments bien individualisés, comportant des développements géologiques spécifiques. L'existence de régions individualisées du socle a conduit à des interprétations paléogéographiques classiques déterminant l'existence de domaines d'érosion et de sédimentation. Mais, s'il est relativement aisé de déterminer les contours de ces régions géologiquement individualisées, par ailleurs, il est difficile d'établir des corrélations stratigraphiques qui ne soient mises en discussion; ne serait-ce pas parce que la géométrie primitive des relations qui existaient entre ces régions s'est trouvée modifiée souvent de façon considérable, par le jeu répété de cisaillements crustaux ?

Comme, dans le cadre de cette Note, je ne puis passer en revue l'ensemble de la question, je n'évoquerai encore qu'un seul autre exemple de décrochement : il individualise la région domnonéenne. Le contact avec la série briovérienne, située à l'Est, est tranché, en bordure de la zone cristallophyllienne calédonienne du massif de Saint-Malo. Comme pour le cisaillement de Cornouaille, le même passage sans transition suscite une présomption en faveur d'un décrochement dont l'importance paraît soulignée par un certain nombre de faits dont je ne citerai que trois exemples pris dans des localités où les affleurements sont favorables à l'observation, dans la baie de Cancale (île des Rimains) : large zone d'écrasement; à l'Est du Grouin de Cancale (île des Landes) : puissant filon de quartz sur un parcours qui traverse du Nord-Est au Sud-Ouest tout le massif armoricain; à la Chapelle du Fest (Manche) : noyau amygdalaire de granite géologiquement inattendu. Ce cisaillement comporte un décrochement à gauche, ce qui semblerait confirmer le sens de l'effilement terminal, à l'Ouest, du massif granitique de Dinan, ou la terminaison orientale de l'unité généralement connue sous le nom de synclinal de Montmartin.

J'ai choisi, à titre d'exemple, les deux cas précédents, d'une part parce qu'ils délimitent trois éléments de socle bien individualisés : le premier cadomien, le second comportant un endométamorphisme calédonien, le troisième puissamment marqué par le métamorphisme varisque; et, d'autre part, parce qu'ils sont plus aisément identifiables. Toutefois, quelle que soit l'oblitération du métamorphisme, il demeure possible,

en général, de reconnaître les diverses fractions du socle définies par les cisaillements crustaux dès que ceux-ci ont pu être déterminés en direction et amplitude. Alors seulement deviennent légitimes les essais de reconstitutions de la géométrie des structures originelles, puis de la paléogéographie : ceci paraît justifier la tentative que j'ai entreprise.

Conclusion. — La prise en considération de l'existence de cisaillements crustaux dans le socle français devrait contribuer à une mise en ordre de la masse des documents obtenus par l'analyse de tant de faits bien établis, décrits dans la littérature; les études stratigraphiques, pétrographiques, tectoniques, telles qu'elles ont été pratiquées jusqu'à ce jour, demeurent le fondement préalable de l'analyse des cisaillements crustaux qui marque un nouveau progrès des recherches structurales. Ce nouvel aspect de la géodynamique devrait nous incliner à beaucoup de prudence dans nos tentatives de corrélations entre les diverses régions du socle : leur proximité actuelle n'étant pas nécessairement originelle, mais pouvant résulter d'une succession de décrochements. Le degré d'incertitude croît avec l'ancienneté des formations. Enfin, si tentantes et si séduisantes que puissent paraître les reconstitutions paléogéographiques, la reconnaissance de l'existence des décrochements évoqués ici commande que toute proposition de cet ordre ne soit tentée qu'après avoir tenu le plus grand compte de la présence, du sens et de l'amplitude des décrochements.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France,*
11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur l'inversion des bilans géochimiques au cours de l'altération continentale. Application de cette notion à l'étude de la genèse des bauxites en pays calcaire.* Note (*) de M. **Henri Erhart**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On invoque souvent aujourd'hui la théorie bio-rhexistasique ([1]) pour opposer les sédiments chimiques ou biochimiques aux sédiments détritiques, comme conséquence du rôle de filtre-séparateur que joue la forêt dense dans les premiers, et la dénudation, c'est-à-dire la disparition de la forêt, dans les seconds. C'est évidemment là un point cardinal à considérer, car il a permis d'entrevoir les relations qui peuvent exister entre les cycles climatiques, les cycles de végétation et les cycles de sédimentation.

Mais il ne faudrait pas perdre de vue qu'une rhexistasie n'implique pas nécessairement une dénudation totale. Dans la plupart des cas, des modifications climatiques ou tectoniques conduiront simplement à un changement plus ou moins important du couvert végétal, susceptible d'engendrer un nouveau type de pédogenèse. Si ces nouvelles conditions se prolongent pendant un temps très long, nous aurons donc une nouvelle biostasie, dont les effets géochimiques et sédimentologiques pourront être très différentes de ceux de la biostasie précédente. Il peut même arriver que leurs effets géochimiques soient exactement opposés, et que certains éléments qui faisaient partie de la phase résiduelle dans la première pédogenèse, puissent figurer dans la phase migratrice de la nouvelle pédogenèse. Bien entendu, l'inverse peut également se produire.

La condition requise pour que de telles successions se réalisent, avec un effet géochimique maximal, sera que dans les deux cas nous ayons affaire à des végétations capables de former le filtre-séparateur, et de constituer ainsi un obstacle contre l'érosion qui empêcherait les sols de vieillir. De nombreux types de végétation, autres que la grande forêt dense, peuvent remplir ce rôle. Ainsi, certaines formations gazonnées, des couvertures de mousses et de Cryptogames vasculaires, sont-elles capables de protéger plus ou moins complètement le sol contre l'érosion. Sans doute la pédogenèse n'est-elle alors pas aussi intense que sous une grande forêt dense, mais si la durée de la pédogenèse est très longue, ses effets sédimentologiques peuvent être considérables, en entraînant une inversion des bilans géochimiques.

Dans les lignes qui suivent j'essayerai d'appliquer cette notion à la genèse des bauxites en pays calcaire, en prenant pour exemple les bauxites de la France méridionale. Suivant mon opinion, partagée aujourd'hui par un nombre croissant de sédimentologistes, ces bauxites de karst sont considérées comme des formations allochtones, issues du remaniement de sols latéritiques formés bien antérieurement dans les régions composées

de roches cristallines silicatées alumineuses. Mais il importe alors de rechercher de quelle nature a été ce remaniement. Il faut que nous distinguions, en effet, entre un *remaniement chimique* et un *remaniement mécanique*.

Dans le court passage que j'ai consacré à la genèse des bauxites dans mon petit livre, *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*, j'avais volontairement évité de me prononcer sur le mécanisme par lequel a pu se faire la séparation des hydroxydes d'aluminium et de fer, des autres constituants des latérites mères, en employant le terme vague et imprécis « *d'affinage* ». Mais puisque aujourd'hui la théorie bio-rhexistasque a été reconnue comme un moyen valable d'interprétation de nombreux faits sédimentologiques, je me dois de préciser mes opinions en cette matière. Pour le faire, j'énumèrerai simplement, d'abord, ce qui me paraît plaider en faveur d'un remaniement mécanique de type rhexistasique, entraînant une dénudation des sols, et deuxièmement, ce qui me paraît nécessiter un remaniement chimique, dû à une biostasie particulière, capable de mobiliser l'aluminium et le fer.

Le *remaniement mécanique* suppose une dénudation plus ou moins complète des sols, c'est-à-dire une rhexistasie prononcée, qu'elle soit d'origine purement mécanique ou orogénique. Par ailleurs, ce remaniement peut se faire, soit par ruissellement et érosion fluviale, soit par déflation éolienne. M. Ed. Roch, partisan comme moi de l'allochtonie absolue des bauxites, a indiqué les raisons qui lui font rejeter l'idée d'un remaniement fluvial, et il a développé les observations qui plaident pour une origine éolienne des bauxites et des ocres du pays d'Apt, à partir de latérites formées antérieurement sur le Massif Central, la Montagne Noire et le massif des Maures ([2]).

La thèse de M. Ed. Roch a non seulement eu le mérite de lier le problème de la genèse des ocres à celui de la genèse des bauxites, mais elle a été particulièrement bien inspirée, en attirant l'attention sur un phénomène que tous les géologues acceptent, sans discuter, pour le Quaternaire, quand il s'agit de la formation du loess, mais auquel on ne pense que rarement lorsqu'il s'agit de roches plus anciennes. J'estime avec lui que la déflation éolienne a pu jouer un rôle important au début de l'histoire des bauxites. Cependant je lui attribuerais plus volontiers la genèse des ocres. Les ocres contiennent, en effet, tout ce qui constitue normalement la fraction fine des argiles latéritiques, notamment la kaolinite et les hydroxydes de fer des parties supérieures des profils. Transportés par le vent, et tombés en mer, ces minéraux n'ont pas pu évoluer plus avant, et se sont intégrés dans le sédiment marin, en l'enrichissant plus particulièrement en hydroxydes de fer.

Pour ce qui concerne la bauxite, riche en hydroxydes d'alumine, avec des teneurs très variables en hydroxydes de fer, et généralement très pauvres en minéraux argileux, il est difficile d'envisager un seul remaniement éolien. On peut s'étonner, en effet, que le vent n'ait pas entraîné,

en même temps, tous les éléments fins et meubles des sols latéritiques, y compris la kaolinite. Il est donc nécessaire d'envisager un processus supplémentaire pour expliquer la concentration particulière des hydroxydes d'alumine. Il y a toutes chances pour que ce processus soit d'ordre chimique, et lié à une biostasie et une pédogenèse particulière, s'exerçant, soit sur des latérites en place, soit sur des matériaux latéritiques remaniés, déjà éloignés de leur lieu d'origine.

La genèse des bauxites de karst par précipitation des hydroxydes d'alumine et de fer a déjà été envisagée au cours des dernières années par plusieurs auteurs. Tout dernièrement, encore, Mlle S. Caillère et Mlle Th. Pobeguin ont apporté une contribution importante à ce problème [3]. Le raisonnement des partisans d'une genèse des bauxites par précipitation chimique s'appuie généralement sur la considération que l'alumine et le fer sont très mobiles dans les solutions à pH bas, et qu'il est normal que ces éléments précipitent lorsqu'ils arrivent dans un milieu à pH élevé, c'est-à-dire dans l'environnement du karst calcaire. Mais alors se pose la question qui n'a été soulevée à ma connaissance par aucun des auteurs qui ont parlé de la précipitation chimique, mais qui est d'un intérêt essentiel pour le biogéographe et le pédologue. Sous quel climat, sous quelle végétation, dans quel type de pédogenèse, a pu avoir lieu la mobilisation de l'aluminium et du fer, à partir des latérites préexistantes?

A cette question on peut répondre qu'il s'agissait vraisemblablement d'un climat et d'une végétation, capables d'exercer une action podzolisante sur les latérites. En effet, c'est dans la pédogenèse podzolique, à réaction acide, que l'alumine migre très facilement, et que la silice reste sur place. Quant à la nature du couvert végétal, on peut s'imaginer des formations arborescentes ou buissonnantes multiples. Peut-être qu'un couvert de Cryptogames vasculaires, de Mousses, de Lycopodes, de Sélaginelles, aurait été suffisant pour l'explication que nous recherchons. Mais plus probablement pourrait-on songer à certaines végétations forestières particulières. Rappelons, en effet, que parmi les végétaux concentrateurs d'alumine actuels, certaines espèces de Lycopodes, de Symplocacées et de Protéacées se placent au premier rang, avec des teneurs en Al_2O_3 dans leurs cendres qui vont de plus de 50 % à près de 80 %, suivant le milieu sur lequel poussent ces plantes. Nous n'avons donc aucune peine d'invoquer une mobilisation biochimique de l'aluminium. Car, après la mort de ces plantes, il est normal que l'alumine qui avait été emmagasinée sous forme colloïdale, minérale, organique, ou organo-minérale, soit facilement entraînée par l'eau. Et ceci explique, également, les faibles pourcentages de matières carbonées et azotées qu'on peut trouver dans les matériaux bauxitiques.

Je suis donc amené à attribuer au Bios continental de l'époque des bauxites une action particulière et une importance essentielle. En introduisant dans la discussion sur la genèse des bauxites les considérations

pédogénétiques et biogéochimiques qui précèdent, je pense qu'elles seront utiles pour faire admettre :

1° Que les phénomènes de latérisation primaire sur roches cristallines silicatées alumineuses, et ceux de la bauxitisation en milieu calcaire, sont des phénomènes essentiellement différents.

2° Que le remaniement mécanique et le remaniement chimique ne sont pas inconciliables, mais que chacun d'eux ne représente qu'un stade défini dans l'histoire des bauxites et des ocres.

3° Que cette histoire nous trace le chemin pour expliquer la genèse de nombreux gîtes minéraux exogènes, concernant d'autres substances que l'alumine, mais susceptibles, comme elle, d'entrer dans la phase migratrice, biostasique, de diverses pédogenèses.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) H. Erhart, *La genèse des sols en tant que phénomènes géologiques. Biostasie et Rhexistasie*, Masson et Cie, Paris, 1956.

(2) Ed. Roch, *La genèse des bauxites de Provence et du Bas-Languedoc*, (*Annales Hebert et Haug*, 9, Paris, 1959).

(3) S. Caillère et Th. Pobeguin, *Considérations sur la composition minéralogique et la genèse des bauxites du Midi de la France*, Mém. Muséum national d'Histoire naturelle, série C, t. XII, fasc. 4, Paris, 1965.

(*Laboratoire de Pédologie et de Géochimie de la Biosphère de l'École Pratique des Hautes Études, 11, place Adolphe-Chérioux, Paris, 15e.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Observation d'une série cambro-ordovicienne et silurienne dans le Tassili du Tafassasset (Sahara central).* Note (*) de MM. **Olivier Gariel** et **Jean Lacaze**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Il a été mis en évidence, dans le Tassili du Tafassasset, une série « cambro-ordovicienne » comparable à celle décrite dans le Tassili n'Ajjer (Unités II, III et IV), réduite lors de deux stades d'érosion successifs (base des Unités III et IV). Cette série est surmontée par des silts et des argiles à Graptolites qui paraissent être les équivalents des argiles du Silurien connues sur les bordures actuelles du Hoggar.

Au cours d'une mission de reconnaissance des formations paléozoïques du pourtour du Hoggar, réalisée conjointement par l'Institut Français du Pétrole et l'Organisme Technique de Mise en Valeur du Sous-sol Saharien, les observations effectuées dans le Tassili de l'oued Tafassasset ont permis de mettre en évidence les faits suivants :

1. Les grès à stratifications obliques de l'Unité II [(1), (2)] ont généralement une faible puissance (de 50 à 100 m) due à une réduction de série par une érosion ultérieure très prononcée.

2. Localement s'observent au-dessus, en discontinuité, des grès massifs ou à stratifications obliques (équivalents de l'Unité III). La discontinuité marque l'érosion importante de l'Unité II, mais les pentes du ravinement restent en général faibles.

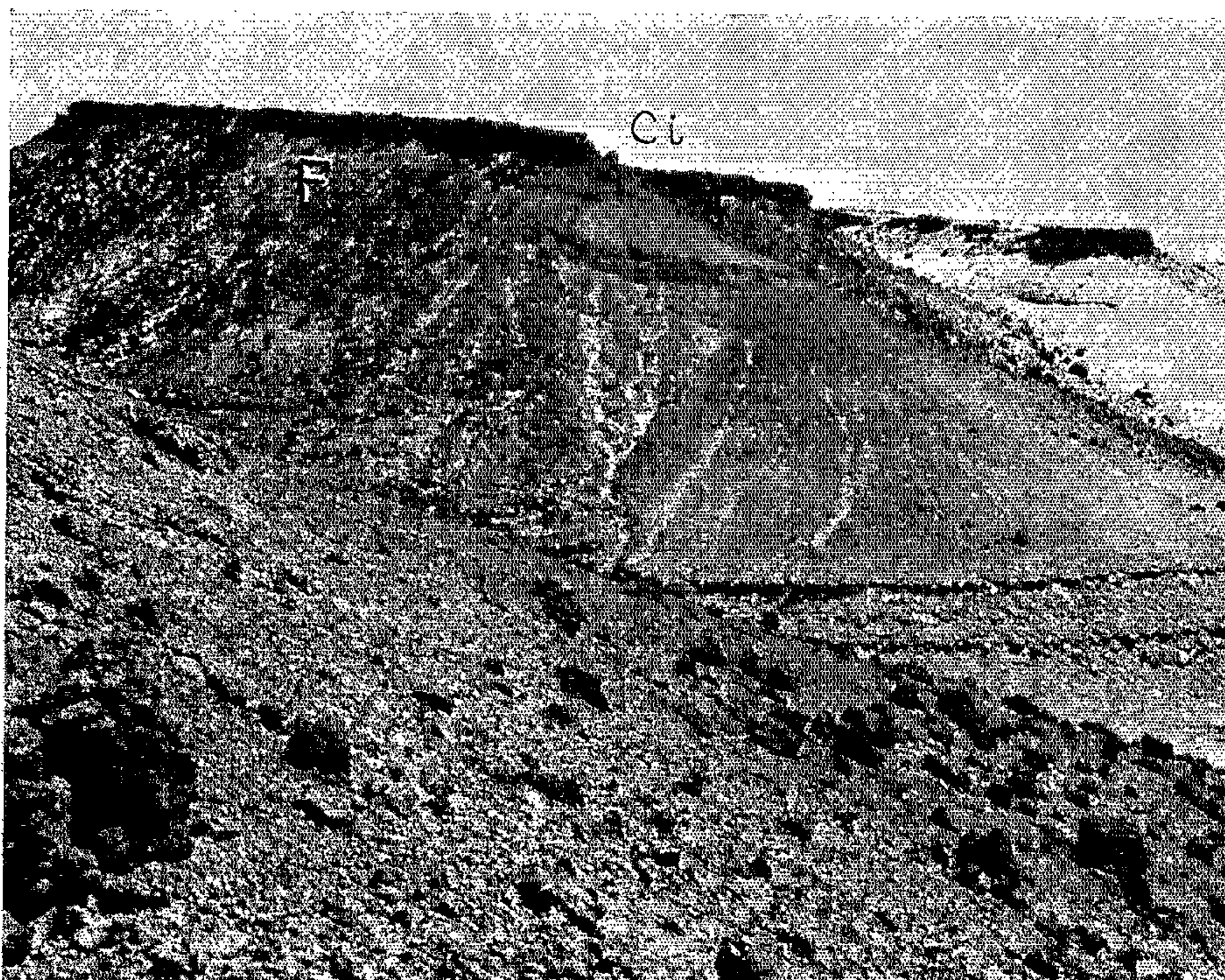
3. Le plus souvent les grès à stratifications obliques de l'Unité II sont surmontés directement par les sédiments de l'Unité IV, dont la base est marquée par la discordance de ravinement désormais classique (3). Là encore les contacts sont généralement peu inclinés et il y a souvent concordance apparente entre les deux unités. Cette nouvelle phase d'érosion a décapé l'ensemble de l'Unité III qui ne subsiste, comme il a été mentionné plus haut, que localement.

Les dépôts de l'Unité IV (grès mal classés, quartzites, argiles gréseuses, etc.) sont comparables à ceux observés dans le Tassili n'Ajjer ou sur les autres bordures du Hoggar. En particulier, on peut y reconnaître des traces d'érosion glaciaire (stries alignées) (4) et des cordons (5).

4. A cette série hétérogène succèdent d'abord des argiles vertes silteuses, feuilletées, puis des alternances de grès fins, de silts en plaquettes, d'argiles micacées et plus rarement d'argiles franches. Des traces de courant et de matériel traîné sur le fond, des ripple marks de grande longueur d'onde sont observés dans les grès fins et les silts.

Des Graptolites ont été récoltés dans des niveaux d'argile à 80 m environ de la base. Il s'agit, selon Ph. Legrand ([6]) qui a bien voulu examiner nos spécimens, de formes qu'on peut ranger dans le groupe de *Climacograptus scalaris* Hisinger, ce qui conduit à admettre pour ces argiles un âge compris entre le sommet de l'Ashgillien et la base du Tarannonien.

Cet ensemble peut dépasser 150 m de puissance; il est généralement tronqué en discordance par des conglomérats dans lesquels ont été trouvés



Tassili du Tafassasset : butte témoin silurienne
(F, silt et argiles à Graptolites; Ci, continental intercalaire).
Long. : 10°00 E, Lat. 22°40 N.

des bois silicifiés et qui peuvent être ainsi attribués au Continental intercalaire (la figure montre ces conglomérats Ci reposant sur des argiles et silts à Graptolites F).

En conclusion, la présence dans le Tassili du Tafassasset de buttes témoins constituées par les mêmes formations que celles des Tassilis Nord et Est prouve que, pendant la période comprise entre la discordance majeure et le Silurien, cette région n'a pas été à l'origine d'une différen-

ciation importante des sédiments. En particulier, la mer silurienne a envahi profondément le massif cristallin actuel.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) La terminologie actuellement utilisée dans les Sociétés pétrolifères a été définie lors du 2e *Colloque sur le Cambro-Ordovicien* (Paris, février 1962) : *Essai de Nomenclature lithostratigraphique du Cambro-Ordovicien saharien*, Mémoires hors série no 2, Société géologique de France, 1964. Dans un souci de simplification, les anciennes dénominations (Unité I, Unité II,...) ont été conservées pour les unités lithostratigraphiques du « Cambro-Ordovicien ».

(2) B. Biju Duval, O. de Charpal et O. Merabet, *Comptes rendus*, 262, 1966 (à paraître).

(3) C. Chanut et R. Nyssen, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 102-105.

(4) J. Debyser, O. de Charpal et O. Merabet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5575.

(5) J. Debyser, L. Montadert et S. Beuf, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 892.

(6) Compagnie Française des Pétroles (Algérie).

(O. G. : *Institut Français du Pétrole,*
1, *avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine*;
J. L. : *Organisme Technique*
de Mise en Valeur des Richesses du Sous-sol Saharien,
Alger, Algérie.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur le caractère glaciaire de la sédimentation de l'Unité IV au Sahara central* [1]. Note (*) de MM. **Jacques Debyser, Olivier de Charpal** et **Omar Merabet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les traces fossilisées d'une morphologie glaciaire ont été observées en de nombreuses localités à la base et dans les grès de l'Unité IV affleurant sur le Hoggar et à sa périphérie; elles sont associées à des sédiments de caractère glaciaire ou périglaciaire. Ces nouvelles observations, conformes aux données du paléomagnétisme, indiquent l'existence au Sahara d'une importante glaciation à la fin de l'Ordovicien et au début du Silurien.

A l'occasion d'une mission sédimentologique effectuée par l'Institut Français du Pétrole et l'Organisme Technique de Mise en Valeur du Sous-sol Saharien, de nombreuses observations ont été faites démontrant le caractère glaciaire des dépôts de l'Unité IV dans les régions situées sur



Djado : Long. : 12°19 E, Lat. : 21°13 N.
Relief glaciaire à surface polie et striée à la base de l'Unité IV.

le pourtour du massif du Hoggar (Tassili de Ouan Ahaggar, de l'Ahnet, du Mouydir, n'Ajjer, du Tafassasset et la bordure occidentale du Djado). Elles confirment celles déjà publiées ces dernières années par les géologues ayant travaillé entre le Zemmour et le Tibesti [2].

Les principales traces d'érosion glaciaire observées, soit à la base de la série [discordance de ravinement [3]], soit dans la série, comprennent des surfaces striées et polies, des alignements de roches moutonnées pouvant avoir plusieurs centaines de mètres de longueur et parfois striées (*fig.*),

des figures d'arrachement en croissant, des sillons de grande longueur aux flancs souvent polis et striés.

De telles marques d'érosion ont été recherchées systématiquement et découvertes en de nombreux points dans toutes les régions parcourues. Néanmoins, elles ne sont visibles que lorsqu'elles ont été recouvertes de sédiments meubles ayant assuré leur fossilisation.

La présence de traces glaciaires sur la surface de la discordance de ravinement doit être rapprochée du caractère très particulier de son modelé, notamment dans le Tassili n'Ajjer (paléovallées à flancs très redressés, creusées dans les formations sous-jacentes).

Localement des sédiments du type « drift conglomerat » ou tillites ont été retrouvés. Les éléments conglomératiques peuvent être constitués de roches du socle ou de la couverture (éléments atteignant parfois 50 cm). D'une manière générale, les dépôts de l'Unité IV sont très mal classés (« argiles microconglomératiques », conglomérats à ciment argileux); les feldspaths y sont bien conservées (climat froid ?). Des structures d'écoulement et de solifluxion peuvent affecter des bancs peu épais ou même des ensembles de bancs de plusieurs mètres. Très fréquemment on y trouve les traces du développement d'un important réseau fluviatile ([4]). Localement des argiles finement litées rappelant des varves ont été observées. Aucun de ces derniers caractères pris isolément ne peut être considéré comme caractéristique d'une sédimentation glaciaire, mais leur association à des traces d'érosion glaciaire certaines est hautement significative.

Il résulte de ces observations que, dans la période allant du sommet de l'Ordovicien au Silurien inférieur, une partie de l'Afrique centrale située entre la bordure orientale du bassin du Djado et le Tanezrouft a été le siège d'une importante glaciation. Ces observations de terrain sont en accord avec les données du paléomagnétisme qui situent à l'Ordovicien le pôle au Sud-Ouest des côtes de Guinée.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) La terminologie actuellement utilisée dans les Sociétés pétrolières a été définie lors du 2e *Colloque sur le Cambro-Ordovicien* (Paris, février 1962). Dans un souci de simplification les anciennes dénominations (Unité I, Unité II,...) ont été conservées pour les unités lithostratigraphiques du Cambro-Ordovicien.

([2]) J. M. Freulon, *Étude géologique des séries primaires du Sahara central* (*Thèse*, Paris, Publication du C. R. Z. A.-C. N. R. S., Série Géologie, n° 3, 1964); J. Borocco et R. Nyssen, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 197-206; J. Debyser, *Recherches sédimentologiques*, vol. 1 : *Le Cambro-Ordovicien du Tassili des Ajjers*, I. E. P., réf. 7700 (non publié); Petropar-Prepa, *Permis du Djado. Étude stratigraphique. Flanc oriental du bassin*, Campagne 1961-1962 (non publié); J. Sougy et J. P. Lecorché, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4471.

([3]) C. Chanut et R. Nyssen, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 102.

([4]) J. Debyser, L. Montadert et S. Beuf, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 892.

J. D. et O. de C. : *Institut Français du Pétrole,*
1, avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine;
O. M. : *Organisme Technique*
de Mise en Valeur des Richesses du Sous-sol Saharien, Alger, Algérie.)

PALYNOLOGIE. — *Répartition des mégaspores dans le Westphalien D et dans le Stéphanien inférieur du bassin houiller de Lorraine.* Note (*) de MM. **Georges Lachkar** et **Jean-Pierre Ybert**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des mégaspores dans le Westphalien D, au-dessus du tonstein 2, et dans le Stéphanien inférieur du bassin houiller lorrain a permis de reconnaître cinq zones ou sous-zones dans le Westphalien et trois dans le Stéphanien.

Les études palynologiques effectuées au C.E.R.C.H.A.R. sur les charbons du bassin houiller lorrain, par B. Alpern et J. J. Liabeuf, ont porté sur les microspores. Une zonation provisoire des assises westphaliennes a déjà été publiée en 1963 par B. Alpern [1]; des études complémentaires ont été réalisées depuis, et B. Alpern et J. J. Liabeuf [2] ont divisé le Houiller lorrain (couches de Sarrebrück et assise de Sarrelouis) en 12 zones, sous-zones et niveaux paléontologiques repères. Nous avons, quant à nous, étudié la répartition des mégaspores dans l'assise de La Houve, au-dessus du tonstein 2, et dans l'assise de Sarrelouis. Cet ensemble représente une coupe normale d'environ 2 000 m dans lequel plus de 150 échantillons de charbons ont été analysés. Ces échantillons ont été prélevés dans les Sièges de Merlebach, Faulquemont, La Houve, ainsi que dans les sondages Valmont I, Bois-Doré et dans huit forages du champ de Falck.

Nous avons reconnu une quarantaine d'espèces de mégaspores que nous avons classées en 20 groupes ou sous-groupes morphographiques.

L'évolution de ces groupes morphographiques, et plus précisément, l'apparition ou l'extinction de certains d'entre eux, nous ont permis d'établir nos limites de zones. Les variations quantitatives que nous avons pu observer, nous ont servi seulement à appuyer les phénomènes qualitatifs.

Les dénominations des zones ont été choisies en fonction de celles définies par l'étude des microspores.

A. *Le Westphalien D.* — Si nous considérons l'évolution des mégaspores au Westphalien D nous observons les phénomènes suivants :

1° Les formes du groupe XIII (*Zonalesporites, Superbisporites*), abondantes dans les niveaux du tonstein 2, régressent considérablement dans les veines 3-2 du faisceau de Petite Rosselle à Merlebach, pour disparaître dans les veines Y-X sous le tonstein 1.

Ces spores n'ayant pas été rencontrées plus haut, nous pouvons situer une première limite de sous-zone au niveau des veines 3-2 de Merlebach.

2° Deux formes, bien caractéristiques, *Valvisisporites appendiculatus* (II C) et *Pseudovalvisisporites saarensis* (III) disparaissent au niveau des veines Frieda de Merlebach et entre 1411 et 1369 m dans le sondage de Bois-Doré. Ces deux phénomènes qualitatifs importants nous font placer une limite de sous-zone au niveau des veines Frieda de Merlebach.

Avec ces deux limites, nous retrouvons, par les mégaspores, la zone *d-e* définie par l'étude des microspores.

3° Nous constatons ensuite la disparition du groupe IV C (*Bentzisporites luxatus*) au niveau des veines 8-9-10 de Faulquemont, C-D-6 de la Houve et à 1261 m dans le sondage de Bois-Doré.

Cette extinction, qui coïncide avec l'apparition régulière de *Valvisisporites auritus* (II A), nous conduit à définir ici, la limite supérieure d'une sous-zone que nous appelons *e1i*.

4° Nous trouvons ensuite, l'ensemble *e1s-e2i* qui recouvre la partie supérieure de la zone *e1* et la partie inférieure de la zone *e2* des microspores.

Cette unité est limitée, à son sommet, au niveau de la veine 2X de Faulquemont où l'on observe l'apparition du groupe II B (*Valvisisporites flavus, V. augustæ*).

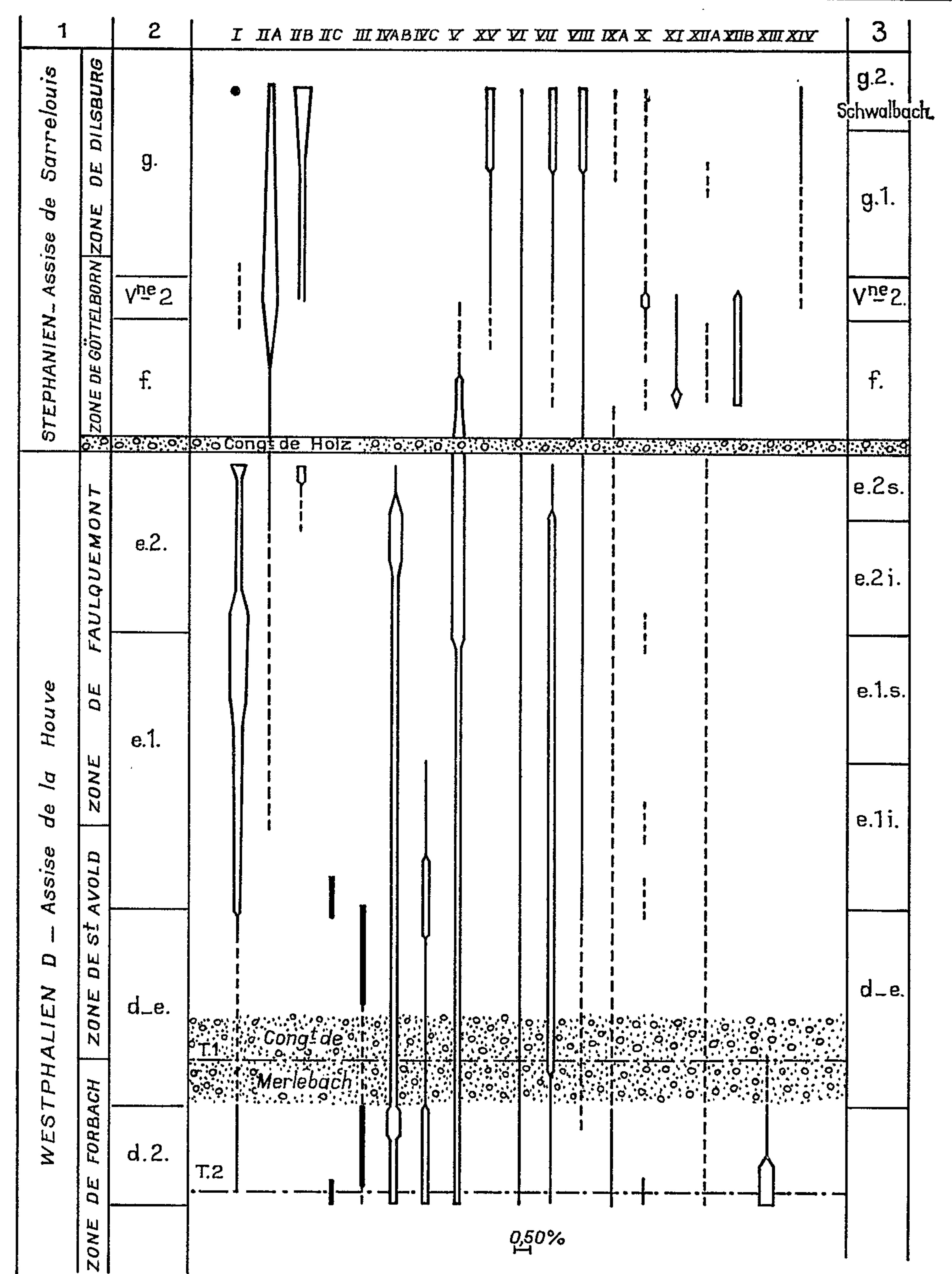
5° Nous avons enfin, la zone *e2s* qui correspond à l'ultime série westphalienne, sous le conglomérat de Holz.

B. *Le Stéphanien inférieur.* — Le Stéphanien inférieur, étudié dans le champ de Falck, au Nord de la Houve, a pu être divisé en deux grandes unités et un niveau repère : zones *f* et *g*, niveau de la veine 2.

1° La zone *f* est caractérisée par l'abondance des sporomorphes suivants : *Triangulatisporites* (V), *Microsporites* (XI) *Cystosporites* (XII B).

2° La zone *g* est caractérisée par le développement de *Valvisisporites flavus* (II B), *Zerndtisporites* (XV), *Schopfipollenites* (VII), *Calamospora lævigata* (VIII), *Lævigatisporites* (XIV).

Ces deux unités sont séparées par le niveau repère de la veine 2, lequel renferme une association sporologique mixte, avec la présence de *Valvisisporites auritus* (II A), *V. flavus* (II B), *Cystosporites varius* (XII B), *Triangulatisporites* (V), *Zerndtisporites* (XV), *Lævigatisporites.* On y trouve également, une grande abondance de spores du groupe X (*Lagenoisporites rugosus*).



Évolution des mégaspores dans le bassin houiller lorrain.

1, échelle stratigraphique; 2, zonation par les microspores; I, *Tuberculatisporites, Colisporites*; II A, *Valvisisporites auritus*; II B, *Valvisisporites flavus*; II C, *Valvisisporites appendiculatus*; III, *Pseudovalvisisporites saarensis*; IV A, B, *Bentzisporites tricollinus. B. margaritatus*; IV C, *Bentzisporites luxatus*; V, *Triangulatisporites*; X V, *Zerndtisporites*; VI, *Lagenicula*; VII, *Schopfipollenites ellipsoides*; VIII, *Calamospora lævigata*; IX A, *Calamospora sinuosa*; X, *Lagenoisporites rugosus*; XI, *Microsporites*; XII A, *Cystosporites giganteus*; XII B, *Cystosporites varius*; XIII, *Zonalesporites, Superbisporites*; XIV, *Lævigatisporites*; 3, zonation combinée microspores-mégaspores.

La zone *g* a pu être divisée en deux sous-zones *g1* et *g2* correspondant respectivement aux veines 1 et Schwalbach. Cette division est basée essentiellement sur la présence de *Tuberculatisporites doubingeri* (I) dans la veine Schwalbach uniquement.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

([1]) B. Alpern, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5170.
([2]) B. Alpern, R. Guerrier, J.-J. Liabeuf et J.-P. Ybert, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 235.
([3]) B. Alpern et J.-J. Liabeuf, *Zonation palynologique du bassin houiller lorrain* (en cours de publication).
([4]) G. Lachkar, *Étude des Mégaspores du Westphalien D du bassin houiller de Lorraine. Application à la corrélation des couches de charbon* (*Thèse 3e cycle*, Paris, 1963).
([5]) J.-P. Ybert, *Contribution à l'étude des Mégaspores du Westphalien D supérieur et du Stéphanien du bassin houiller de Lorraine. Application à la corrélation des couches* (*Thèse 3e cycle*, Paris, 1965).

(*C.E.R.C.H.A.R., à Verneuil-en-Hallatte, Oise,*
B. P. n° 27, *à Creil, Oise.*)

SÉISMOLOGIE. — *Structure du Manteau supérieur d'après les durées de propagation des ondes longitudinales.* Note (*) de MM. **Mansur Ahmed Choudhury** et **Guy Perrier**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les durées de propagation des ondes longitudinales mettent en évidence d'importantes hétérogénéités du Manteau supérieur sous le Massif Central et le Morvan.

Des recherches récentes (1) concernant les durées de propagation des ondes longitudinales P aux distances comprises entre 18 et 25° faisaient apparaître que la dispersion des observations, trop grande pour être expliquée par une simple variation d'épaisseur de la croûte terrestre, devait plutôt être attribuée à des hétérogénéités du « Manteau supérieur » en France.

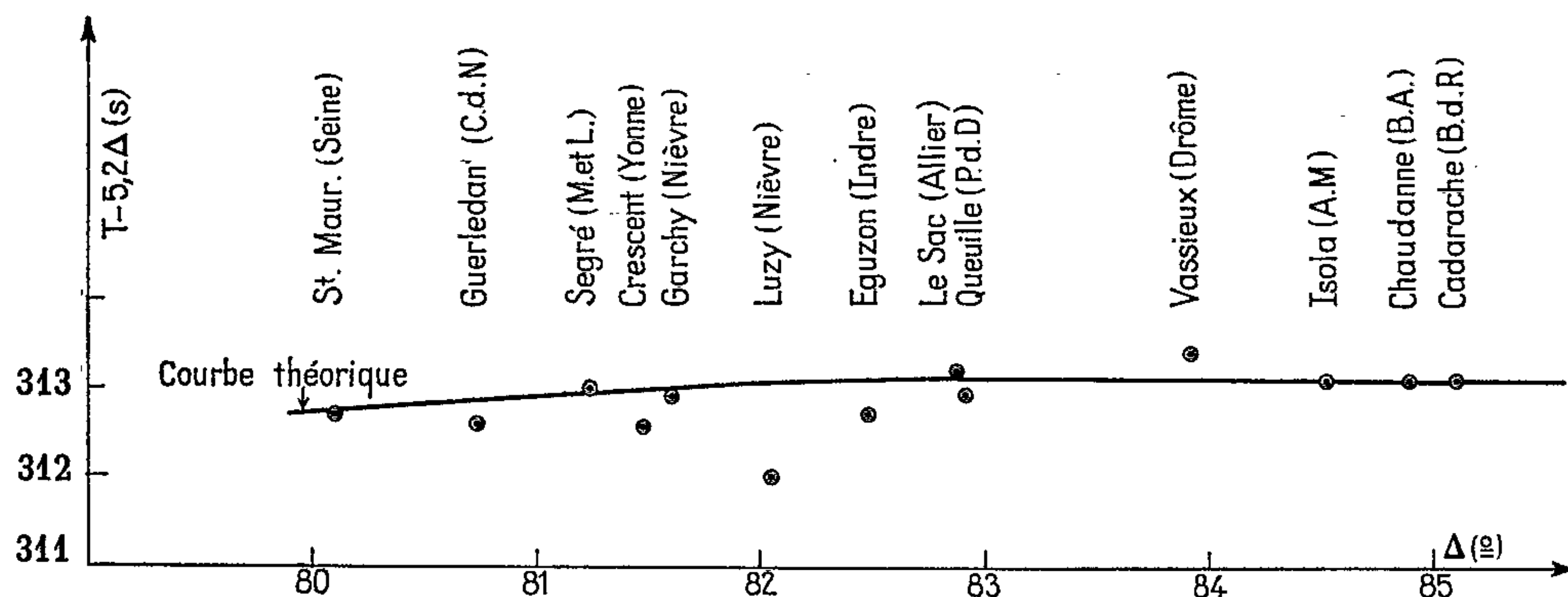


Fig. 1.

L'étude de ce dernier a été entreprise, dans le cadre de la « Recherche Coopérative sur Programme n° 13 » du Centre National de la Recherche Scientifique (2), au moyen d'une chaîne de huit stations séismologiques alignées dans la direction Sud-Est - Nord-Ouest, entre les Alpes-Maritimes et la Bretagne, et s'appuyant sur les massifs cristallins des Alpes, du Massif Central et de la Bretagne. On peut ainsi réaliser de grands profils de réfraction en utilisant, d'une part, les grandes explosions et, d'autre part, les séismes naturels. Ces stations, ainsi que quatre autres (Cadarache, Chaudanne, barrage du Crescent et Garchy), ont été dotées d'un appareillage homogène de grande sensibilité et d'enregistreurs à vitesse constante permettant une détermination précise des temps.

Dans le cas d'explosions de grande puissance, le dispositif ci-dessus a été complété par des stations de campagne de l'Institut de Physique du Globe de Paris, alignées dans la direction du tir.

1° Les durées de propagation des ondes longitudinales P issues des îles Aléoutiennes (séisme naturel ou explosion) et se propageant dans des plans sensiblement Nord-Sud varient en fonction de la distance suivant une loi presque linéaire entre 80 et 85°, à l'exception des stations de Luzy et du Crescent (Morvan), d'Eguzon (Marche) et de Guerledan (Bretagne) pour

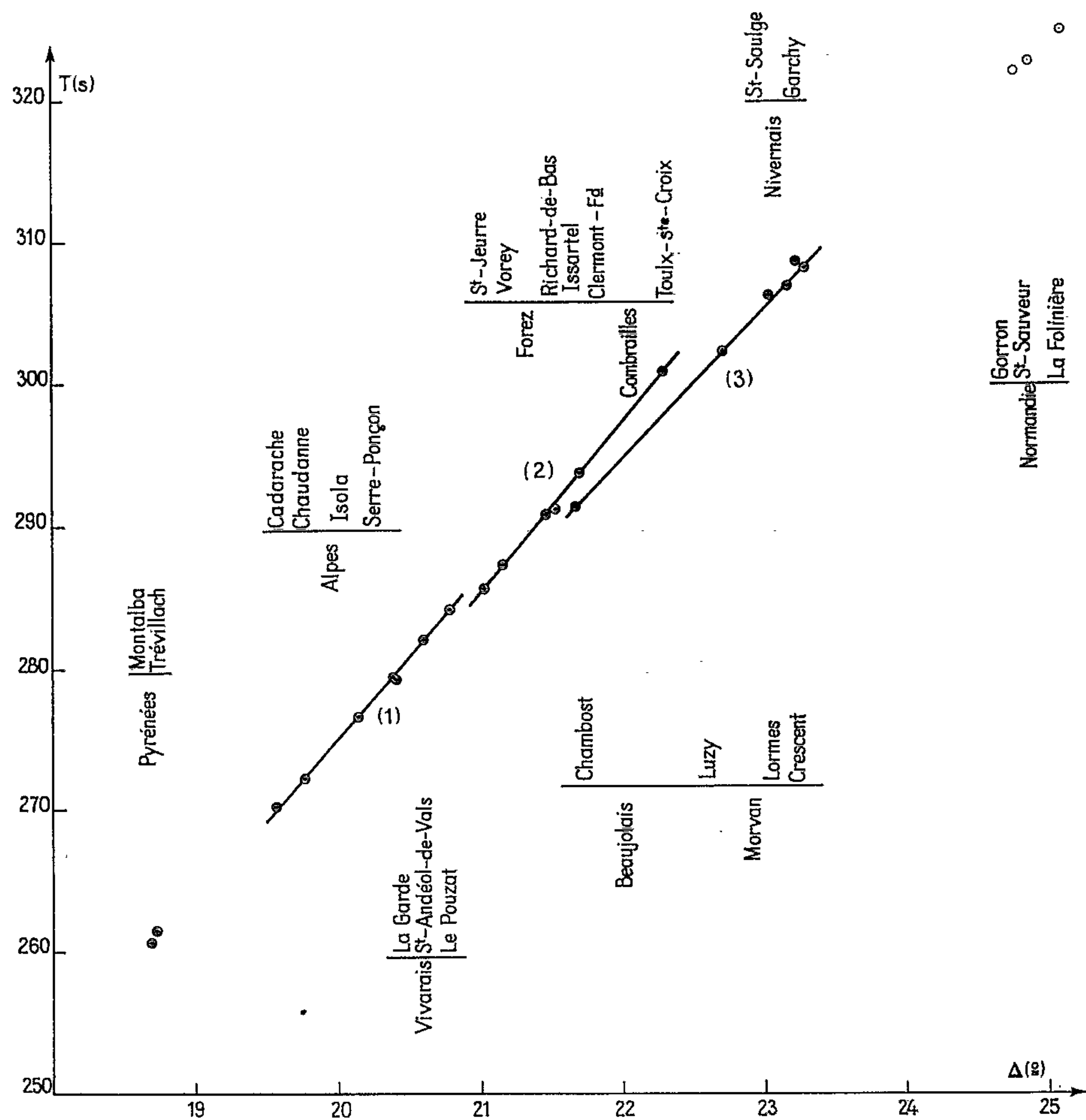


Fig. 2.

lesquelles on observe des avances respectives de 1, 0,4, 0,4 et 0,3 s (*fig.* 1).

2° Les durées de propagation des ondes longitudinales dans la direction Sud-Nord, à partir de l'Afrique du Nord, définissent trois hodochrones grâce aux dispositifs expérimentaux alignés ([3]) dans des régions géologiques bien déterminées (*fig.* 2) :

	Distance (degrés).	Vitesses apparentes (km/s).
(1).............	19,6 -20,8	9,5
(2).............	21,03-22,30	9,3
(3).............	21,68-23,30	10,7

D'après les deux hodochrones (2) et (3), les durées de propagation seraient plus courtes de 2 à 3 s sous le Beaujolais et le Morvan que dans les monts du Forez et la Combrailles.

3° Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été obtenus par la séismologie expérimentale [(4), (5)]. Si l'on tient compte de la variation d'épaisseur de la croûte entre le Beaujolais et le Sud du Morvan, d'une part, et le Cher, d'autre part, il subsiste un écart de 1 à 2 s entre les hodo-

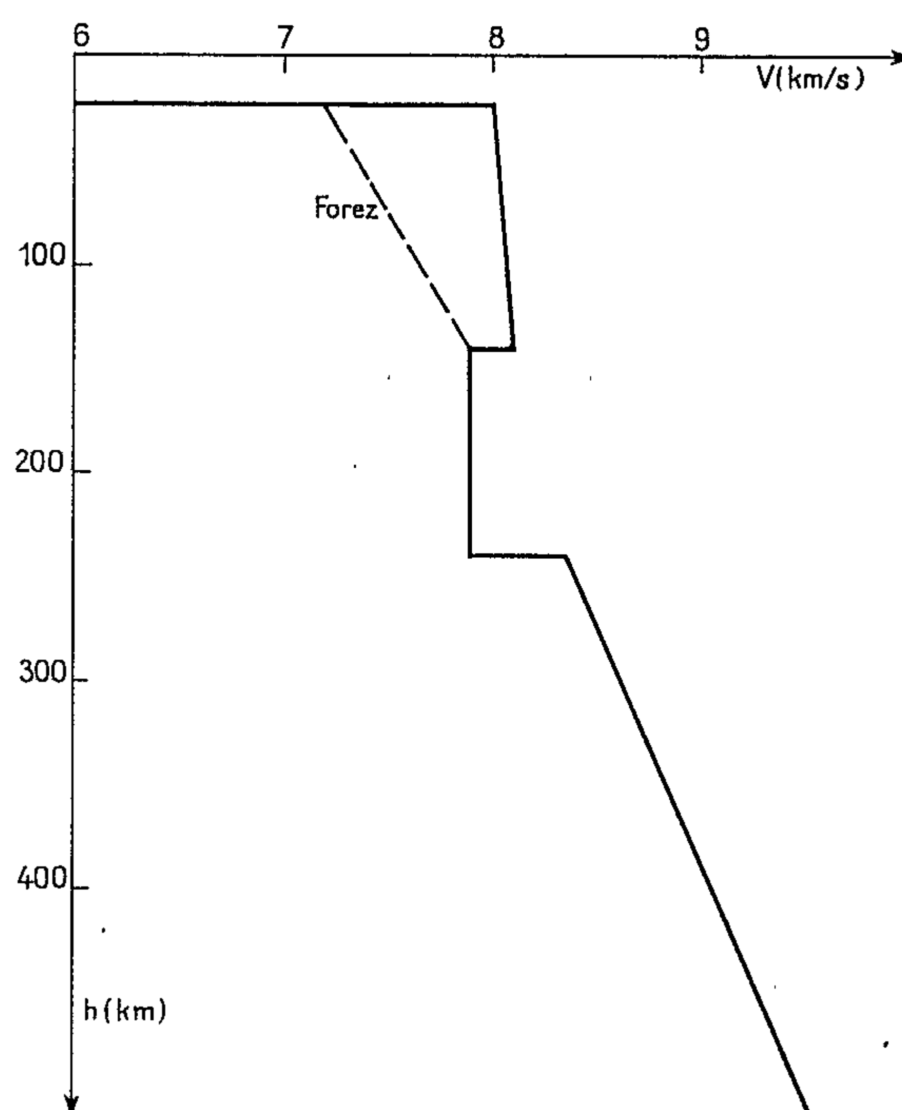


Fig. 3.

chrones (2) et (3), comparable à ceux qu'on observe entre la courbe moyenne des Aléoutiennes et les observations dans le Morvan. En raison du caractère local de ces anomalies et du fait qu'on les observe pour deux directions de propagation opposées, ces écarts, ainsi que la différence entre les vitesses apparentes des hodochrones (2) et (3), doivent être attribués à l'hétérogénéité du Manteau supérieur.

4° Un modèle du « Manteau supérieur » (*fig.* 3) a été calculé en tenant compte des résultats de la séismologie expérimentale [(4), (5)], ainsi que de la présence d'une couche à faible vitesse (6). On suppose dans le Morvan et le Beaujolais une faible augmentation de la vitesse en fonction de la profondeur entre la croûte et cette couche à faible vitesse, sous les monts du Forez une augmentation continue entre 7,2 km/s à 27 km et la vitesse 7,9 km/s admise dans la couche à faible vitesse; enfin une augmen-

tation plus rapide de la vitesse sous cette dernière couche. Les calculs ont été faits dans l'hypothèse d'une loi de variation du second degré en fonction de la profondeur.

Les hypothèses concernant le Forez semblent en accord avec les données des vulcanologues (7). Elles rejoignent les préoccupations des géologues (8).

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) M. A. Choudhury et J. P. Rothe, *Ann. géophys.*, 21, fasc. 2, 1965, p. 266-272.

(2) Les Organismes participant à la R. C. P. n° 13 sont l'Institut de Physique du Globe de Paris, le Centre de Recherches Géophysiques du Centre National de la Recherche Scientifique à Garchy, le Centre d'Études Nucléaires du Commissariat à l'Énergie Atomique, à Cadarache, et le Service Hydrographique de la Marine (Isola). Les enregistrements de campagne ont été obtenus par J. Ardillon, P. Baltenberger, M. A. Choudhury, J. K. Guyot, G. Perrier, R. Puntous, M. Recq, J. Rémy et J. C. Rüegg.

(3) Les données déjà publiées de quelques stations permanentes (Clermont-Ferrand et cinq stations de l'École Normale Supérieure) ont également été portées sur la figure 2 (1).

(4) G. Perrier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1321.

(5) G. Perrier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 493.

(6) B. Mohammadioun, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4472.

(7) A. Rittmann, *Les volcans et leur activité*, chap. IX, Masson, Paris, 1963.

(8) J. Jung, M. Chichery et O. Vachias, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, n° 38, nouvelle série, 16, n° 4, 1939, p. 1-28.

(*Institut de Physique du Globe,*
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le polyphylétisme des Abiétacées.*
Note (*) de M. **Henri Gaussen**, Correspondant de l'Académie.

Les Abiétacées comprennent des genres bien définis; *Abies, Tsuga, Picea,* etc. Chacun d'eux paraît se diviser en plusieurs rameaux phylétiques A, B, C, etc. Le rameau A comprend des *Abies,* des *Tsuga,* etc., de même le rameau B comprend aussi des *Abies,* des *Tsuga* etc. L'hybridation est sans doute plus facile entre espèces de genres différents dans le même rameau qu'entre espèces du même genre dans des rameaux différents.

De l'étude détaillée des divers genres d'Abiétacées résulte qu'on peut considérer comme valables les séries évolutives obtenues à partir d'un ancêtre lointain : le genre *Priscopinus* hypothétique [1].

Ancêtre de *Pinus Gerardiana* donnant les *Cedrus* et des *Abies.*
Ancêtre de *Ducampopinus* donnant les *Pseudolarix* et les *Keteleeria.*
Ancêtre de certains *Cembrapinus* donnant *Pityites Solmsii* et des *Picea.*
Ancêtre de certains *Diplopinus* donnant des *Larix* et des *Pseudotsuga.*
Ancêtre lointain donnant les *Cathaya* et des *Tsuga.*

D'autres *Abies, Picea, Larix, Pseudotsuga, Tsuga* peuvent avoir leur origine dans d'autres ancêtres du genre *Pinus.*

Dans une Note [2] et dans la thèse de Mlle Flous [3] en 1936, avec des documents encore incomplets et sans étude du genre *Larix* ni *Pinus,* a été émise l'hypothèse du polyphylétisme des genres d'Abiétacées à partir d'un ancêtre *Priscopinus.*

Je reprends la question avec des éléments nouveaux et suis amené à imaginer pour la commodité de l'exposé plusieurs espèces du genre *Priscopinus*; A, B, C, D, etc. ayant toutes un lointain ancêtre commun ou, peut-être, plusieurs ancêtres différents, le nom *Priscopinus* étant alors une coupure horizontale dans des phylums verticaux (*fig.* 1).

— *Le Priscopinus* A serait l'ancêtre de toute une série d'Abiétacées essentiellement chinoises ou indochinoises qui ont les feuilles plus ou moins recurvées avec un bord formant en coupe transversale un angle au lieu d'être arrondi.

Cet ancêtre serait l'origine d'un certain nombre de Sapins chinois dont voici la liste probable; *Abies Delavayi, Faberi, Faxoniana, Forrestii, Rolii, Yuana,* peut-être aussi *Ferreana, Georgei, minensis.*

Il serait aussi l'ancêtre de *Pseudotsuga Forrestii, Gausseni, sinensis.*

Par l'intermédiaire de l'ancêtre de *Ducampopinus,* il serait à l'origine des *Pseudolarix* et de la plupart ou de tous les *Keteleeria.*

Rappelons que les euphylles (feuilles primordiales) des Pins annoncent l'évolution future. C'est la loi de Pavlov. Le genre *Pinus* étant le plus

primitif du groupe, ses formes de jeunesse annoncent l'évolution future. Les euphylles existent aux feuilles primordiales, puis elles deviennent des écailles. Les aiguilles sont d'un type différent appelé pseudophylles. On voit que l'euphylle de *Ducampopinus* annonce le groupe A.

Enfin les *Cathaya* et *Tsuga chinensis*, *Brunoniana*, *Forrestii*, *tchekiangiensis* et *yunnanensis* appartiendraient au même groupe.

Notons que les *Abies* chinois notés ici, ont tous des cônes de couleur bleu sombre. Mais ce caractère n'apparaît pas dans les autres genres et il existe chez d'autres *Abies*.

— *Le Priscopinus* B serait l'ancêtre d'une série d'Abiétacées à grands canaux résinifères dans la feuille, ces espèces sont réparties autour du Pacifique.

Ce *Priscopinus* B pourrait être l'ancêtre des Pins du groupe *Cembrapinus* possédant de grands canaux dans leurs euphylles (feuilles primordiales non encore transformées en écailles) et aussi dans leurs pseudophylles. C'est le cas de *Pinus pumila* et de *P. sibirica*. Ces Pins, ou du moins leurs

EXPLICATION DE LA FIGURE.

Le groupe A comprend :

Ducampopinus Krempfii.
Pseudolarix Pourteti.
Cathaya nanchuanensis.
Abies : Delavayi, Forrestii, Rolii, Georgei, recurvata, Faxoniana, Faberi, Yuana.
Keteleeria : Dopiana, Chien-Peii, Esquirolii, Fortunei, Roulletii, Evelyniana, cyclolepis, Davidiana.
Pseudotsuga : Forrestii, Gausseni, sinensis.

Le groupe B comprend :

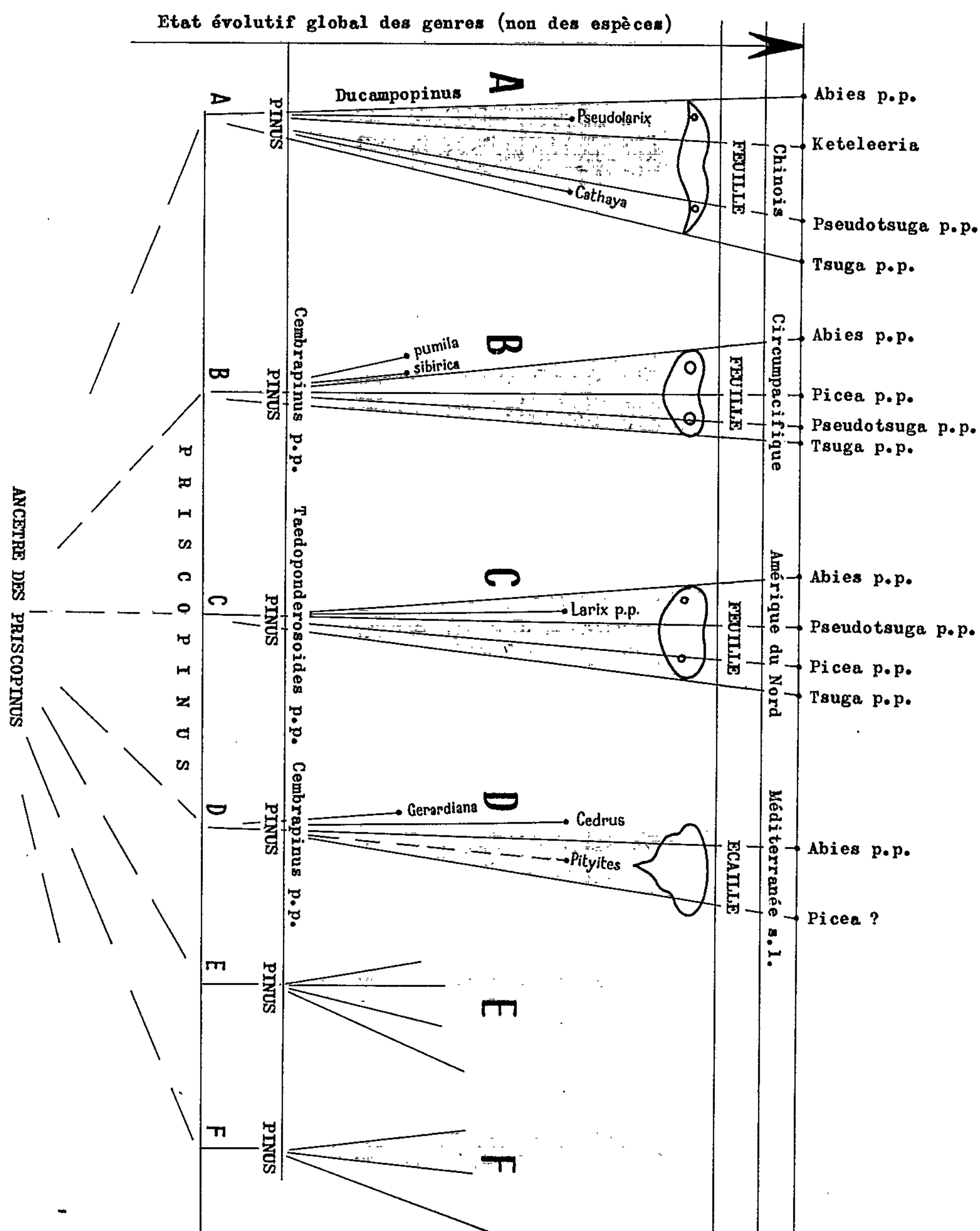
Pinus : euphylle de *pumila*, euphylle de *sibirica*.
Abies : gracilis, sibirica, nephrolepis, sachalinensis, Mayriana, subalpina, arizonica.
Picea : Albertiana, Maximowizcii, kamtchatkensis.
Pseudotsuga : Salvadori, japonica, cæsia.
Tsuga : diversifolia, Blaringhemi, Sieboldii.

Le groupe C comprend :

Pinus : euphylle de *virginiana.*
Larix : laricina, intermedia, Lyallii, occidentalis.
Abies : nobilis, magnifica, concolor, Lowiana, shastensis.
Pseudotsuga : globulosa, Rehderi, Flahaulti, Merrilli, Douglasii.
Picea : Breweriana.
Tsuga : calcarea, heterophylla.

Le groupe D comprend :

Pinus Toillesi.
Pityites Solmsii.
Cedrus : brevifolia, atlantica, Libani, Deodara.
Abies : nebrodensis, pectinata, Nordmanniana, cilicica, etc.
Picea : orientalis, Schrenkiana, spinulosa, excelsa, morinda.



ancêtres, pourraient avoir donné des Épicéas à grands canaux : *Albertiana, kamtchatkensis, Maximowiczii.*

Il pourrait aussi être l'ancêtre des *Abies* à grands canaux : *arizonica, gracilis, Mayriana, nephrolepis, sachalinensis, Semenovii, sibirica, subalpina,* et peut-être des *Tsuga : Blaringhemi, diversifolia, Sieboldii* et des *Pseudotsuga : cæsia, japonica, Salvadori.*

Les cônes de toutes ces espèces ne sont pas cylindriques et sont de petite taille.

— *Le Priscopinus* C serait à l'origine d'une série d'espèces de l'Amérique du Nord à feuilles épaisses, à section dont les bords sont arrondis et ont des canaux résinifères de petite taille.

Dans le genre *Abies* : *concolor*, *Lowiana*, *magnifica*, *nobilis*, *shastensis*.

Dans le genre *Larix* : *intermedia*, *laricina*, *Lyallii*, *occidentalis*.

Dans le genre *Pseudotsuga : Douglasii*, *Flahaulti*, *globulosa*, *Merrili*, *Rehderi*.

Dans le genre *Picea* : *Breweriana*.

Dans le genre *Tsuga : calcarea*, *heterophylla*.

Notons que plusieurs Pins américains (mexicains en particulier) ont des euphylles (feuilles primordiales) épaisses et peuvent se placer dans ce groupe C qui comprend donc des Pins du groupe *Tædoponderosoides*, mais d'autres Pins aussi car les *Picea*, les *Larix* ont peut-être une autre origine.

— *Le Priscopinus* D aurait donné des circumméditerranéens à écailles du cône plus ou moins cunéiformes.

Il aurait donné l'ancêtre des *Cedrus* et l'ancêtre de tous les *Abies* circumméditerranéens, et sans doute de certains *Picea* et peut-être de *Pityites*. Ce *Priscopinus* D serait sans doute l'ancêtre de *Pinus Gerardiana* dont le pollen est voisin de celui de *Cedrus* mais qui a évolué vers un type d'écaille très différent.

Pour les *Picea* la question est douteuse car la forme de l'écaille en coin est représentée dans beaucoup d'espèces dans le monde.

— *Les Priscopinus* E, F, G, etc. seraient les ancêtres d'autres groupes qu'il y a lieu de rechercher.

La liste donnée est sans doute très incomplète et encore très insuffisamment établie, c'est pour cela que j'imagine des *Priscopinus* E, F, G, etc. En particulier, l'un d'eux pourrait être à l'origine des *Abies* chinois qui ne sont pas du type A par exemple.

Si tout ceci est vrai, il y aurait, par exemple, plus de parenté entre un *Abies* et un *Picea* du groupe B qu'entre un *Abies* du groupe B et un *Abies* du groupe C.

La localisation géographique des grands groupes indiqués ci-dessus porterait à croire qu'une cause géographique aurait provoqué la formation de grands canaux dans le groupe B par exemple. Il n'en est rien car dans la même région il y a des *Abies*, des *Picea*, etc. qui n'ont pas de grands canaux. Le caractère est donc génétique, ce qui n'exclue pas la possibilité d'une lointaine cause géographique à l'origine des *Priscopinus* : le *Priscopinus* A était peut-être formé en Extrême-Orient.

On arrive à une conception voisine des idées de Roberty : les caractères se fixent progressivement dans le matériel héréditaire. Un caractère s'est fixé chez une espèce de *Priscopinus*. Tout ce qui en dérive, appartenant à des genres différents, possède ce caractère. Le groupe A, le groupe B, etc. sont des mégaphylums supérieurs aux genres. Le caractère fixé n'est pas un caractère de genre puisque plusieurs genres le possèdent, c'est un caractère d'un groupe d'espèces dans chaque genre.

Le terme de « tribu » qui, dans la nature actuelle, réunit des genres à l'intérieur d'une famille désigne tout autre chose. Il désigne une coupure horizontale alors que le mégaphylum désigne un ensemble vertical dans un graphique où le degré évolutif est représenté par les ordonnées. La particularité curieuse est que deux mégaphylums comprennent des genres en commun. Plusieurs ancêtres sont capables de produire des *Abies*, des *Picea*, etc. Les divers *Priscopinus* ont un potentiel génétique leur permettant de produire plusieurs genres d'Abiétacées.

On pourrait évidemment donner un nom de genre différent de celui des *Abies* du phylum B aux *Abies* du phylum A. Ce serait une façon de retrouver une idée monophylétique conforme à la classification traditionnelle. Mais ce serait se masquer cette idée de potentialité polyphylétique de l'ancêtre et ne pas tenir compte du grand nombre de caractères communs entre les *Abies* A et les *Abies* B qu'on n'a jamais hésité à mettre dans le même genre.

Et ceci amène à la question des hybrides de genre.

En 1948, par l'étude des pollens, Mme Van Campo et moi-même ([4]) avons proposé des exemples d'hybrides de *Tsuga* et *Picea* par exemple, alors que certaines espèces du genre *Picea* ne s'hybrident pas entre elles. Nous avons émis l'idée que l'hybridation exigeait des embryons à formule cotylédonnaire commune. Or l'embryon est conservateur des caractères de phylum, donc du type A, B, C, etc.

On peut donc se demander si une communauté phylétique n'est pas nécessaire et si les espèces des genres du mégaphylum A, par exemple, ne sont pas plus capables de s'hybrider bien que de genres différents que deux espèces du même genre qui appartiennent à deux mégaphylums différents.

Ces idées théoriques, qui ont besoin d'être précisées, ont peut-être un grand intérêt pratique si elles peuvent guider les hybridations. Elles ont en effet une portée économique, les hybrides étant souvent plus vigoureux que les parents.

Naturellement l'hybridation entre espèces du même genre appartenant au même mégaphylum doit être facile. Il est même probable que ces hybridations sont à l'origine de la multiplicité des *Abies* chinois du groupe A ou des *Abies* circumméditerranéens du groupe D.

Les facilités ou difficultés d'hybridation dans le genre *Pinus* permettraient peut-être d'y voir les descendants des divers *Priscopinus*. Par exemple, nous avons vu que *Pinus Gerardiana* apparaît comme descendant de *Priscopinus* D, *Pinus pumila*, comme descendant de *Priscopinus* B, *Ducampopinus* de *Priscopinus* A. Par l'étude des hybrides on pourrait compléter cette liste.

Il restera à trouver à quels fossiles connus correspondent divers *Priscopinus* séparés ici, pour la commodité de l'exposé. Il est possible, par exemple, que *Pinus gibbosa* ou *Pinus Heeri* ou *Toillezi* du Crétacé inférieur aient des rapports étroits avec le *Priscopinus* D. On est malheureusement très mal renseigné sur les fossiles.

Il y a donc encore beaucoup de problèmes à résoudre dans cette question de polyphylétisme. Mais cette étude ouvre des perspectives vers l'idée d'une complication toujours croissante dans les problèmes de phylogénie et montre combien ce groupe des Abiétacées est riche de possibilités de recherches nouvelles.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) H. GAUSSEN, *Gymnospermes actuelles et fossiles*, 1re partie, 1955, p. IX-83 et 2e partie, fin du chapitre XI.

(2) F. FLOUS, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 863.

(3) F. FLOUS, *Thèses*, Faculté des Sciences de Toulouse, 1936, p. 234-250 et *Trav. Lab. for. Toulouse*, 1, II, art. 17, 286 pages.

(4) M. VAN CAMPO et H. GAUSSEN, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 83, 1948, et *Trav. Lab. for. Toulouse*, 1, IV, art. 24, 1948, 16 pages.

(*Faculté des Sciences, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'anatomie foliaire de* Sasa japonica *Makino.*
Note (*) de Mlle **Tran Thi Tuyet Hoa**, présentée par M. Roger Heim.

Certaines cellules du mésophylle de *Sasa japonica* Makino atteignent de grandes dimensions par rapport à leurs voisines. Dans la feuille adulte, leurs fines membranes se contractent fortement. Devenant peu visibles, elles ont, parfois, été confondues avec des lacunes.

Chez *Bambusa stricta* Roxb. (= *Dendrocalamus strictus* Nees), Karelstschicoff [1], dès 1868, avait signalé l'existence de « Zellen von tafelförmiger Gestalt », en précisant : « diese Zelle hält auf den ersten Blick das Ansehen einer regelmässigen Höhlung ». Brandis [2], en 1906, devait confirmer la présence d' « apparent cavities » dans les feuilles de *Dendrocalamus giganteus* Munro, *Dinochloa Macclellandii* Kurz, *D. andamica* Kurz, et *Arundinaria japonica* Sieb. et Zucc. (= *Sasa japonica* Makino). Travaillant sur matériel d'herbier, cet auteur ne pouvait étudier le développement de ces cellules : « the earliest development... form the subject of an interesting histological study which I must leave to younger heads ». Arber [3], incidemment, devait évoquer, dans la feuille adulte de *Sasa disticha* E. G. Camus, des « colourless central mesophyll cells ». En 1947, Page [4] décrivait « a special kind of tissue composed of greatly enlarged cells which collapsed at maturity ». Ce tissu existerait chez les Bambusées et dans quelques Graminées des genres *Streptochæta*, *Anomochloa*, *Pariana*, *Lithachne*, *Mniochloa* et *Raddia*. Metcalfe [5], en 1956, attirait de nouveau l'attention sur ces cellules que « for descriptive purposes » il nommait « fusoid-cells ». En 1960, le même auteur reconnaissait que « their development has not been followed in detail » et pensait « reasonable to suppose that, when they are first formed, the fusoid-cells are in contact with one another » [6].

Cependant, la majorité des spécialistes, même dans des travaux récents, passe sous silence ces cellules d'un type si particulier, ou les interprète comme des lacunes. Disposant de feuilles vivantes de *Sasa japonica* Makino, il nous a semblé intéressant d'étudier l'ontogénie de ces « cellules en tablettes ».

Techniques et matériel utilisés. — Les feuilles étudiées proviennent de rameaux végétatifs prélevés dans une plantation de *Sasa japonica* Makino, cultivée au square Le Gall, à Paris. La fixation des échantillons a été réalisée au mélange formol-acide acétique-alcool éthylique [7]. Après déshydratation au mélange alcool éthylique-alcool butylique selon Larbaud [8], inclusion à la paraffine et coupe au microtome (à 7 μ), les coupes ont été colorées par la méthode de Land [9]. La présence éventuelle d'une lignification a été recherchée par la phloroglucine en solution alcoolique à 2 %, suivie de l'acide chlorhydrique au demi.

En coupe transversale, dans une feuille très jeune (*fig.* 1), on remarque la présence, au sein du mésophylle, de trois cellules contiguës s'étendant entre les gaines procambiales. Leurs dimensions s'accroissent rapidement (*fig.* 2). Une observation rapide laisserait penser qu'elles possèdent deux ou trois noyaux (*fig.* 2 et 6), mais il s'agit, en réalité de noyaux de cellules sous-jacentes, vus par transparence à travers les parois translucides. Peu après, la cellule médiane de chacun de ces groupes se cloisonne par la formation d'une membrane anticlinale (*fig.* 3). Dans la feuille adulte (*fig.* 4), où presque toutes les cellules ont perdu leur noyau, les cloisons s'invaginent localement en apophyses aiguës pénétrant loin à l'intérieur des cellules. Les cellules épidermiques, y compris les cellules bulliformes, et les cellules latérales des groupes dont nous avons retracé le développement, ne manifestent pas ce phénomène, même dans des feuilles très âgées.

En coupe longitudinale, perpendiculairement aux pages foliaires, on observe, dans la feuille jeune, le net empilement, les unes au-dessus des autres, des cellules médianes de ces groupes (*fig.* 8). Il en est de même des cellules latérales (*fig.* 9). Dans la feuille adulte, où on notera les différenciations variées de l'épiderme [« cellules longues », « cellules courtes », « aiguillons » selon la terminologie de Prat ([10])], un phénomène intéressant se manifeste : les cellules latérales des groupes se contractent fortement et s'aplatissent sur elles-mêmes, laissant des lacunes importantes entre leurs cloisons.

En coupe paradermale, au sens de Martens et Waterkeyn ([11]), c'est-à-dire parallèlement aux pages foliaires, on note que l'évolution de ces groupes n'est pas simultanée sur toute la largeur de la feuille. Il nous semble que

EXPLICATION DES FIGURES 1 À 11.

Fig. 1 à 7. — Coupes transversales. — Fig. 1 : Stade très jeune, on note que « les cellules en tablette » sont séparées par une « cellule compagne ». — Fig. 2 : Stade jeune. — Fig. 3. — Stade assez jeune, la « cellule compagne » médiane s'est divisée. — Fig. 4 : Stade adulte avec cellules parenchymateuses et « cellules compagnes » présentant des parois invaginées. — Fig. 5 : Stade jeune avec un recloisonnement anticlinal exceptionnel d'une « cellule en tablette ». — Fig. 6 : Même stade avec des recloisonnements péri-clinaux exceptionnels des « cellules en tablette ». — Fig. 7 : Même stade avec un recloisonnement anticlinal exceptionnel d'une « cellule compagne ».

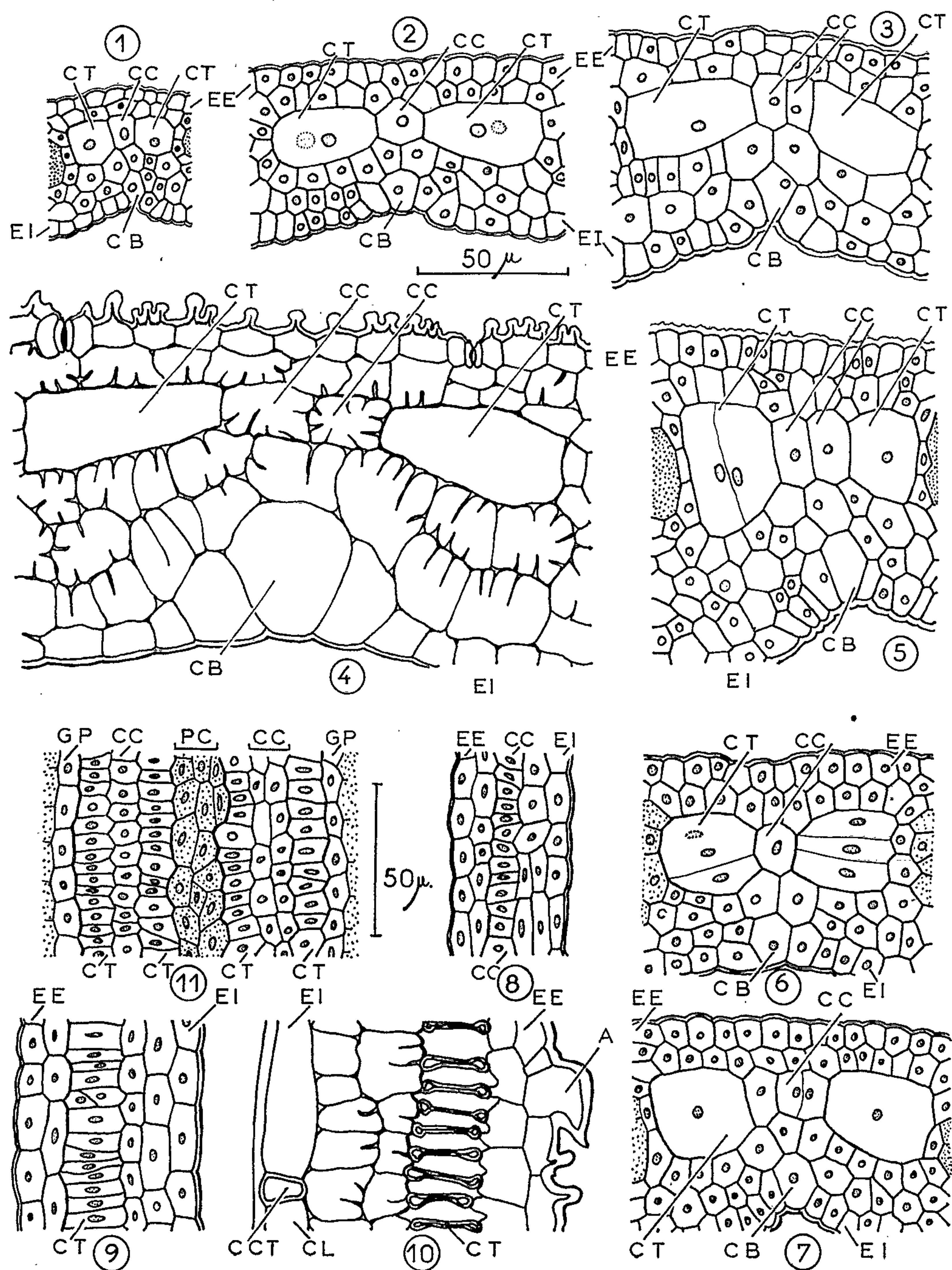
Fig. 8 à 10. — Coupes longitudinales. — Fig. 8 : Stade jeune, coupe au niveau des « cellules compagnes ». — Fig. 9 : Même stade, coupe au niveau des « cellules en tablettes ». — Fig. 10 : Stade adulte, les parois latérales des « cellules en tablette » se contractent en laissant des lacunes intercellulaires.

Fig. 11. — Coupe paradermale à un stade très jeune.

Abréviations : A, aiguillon; CB, cellule bulliforme; CC, « cellules compagnes »; CCT, cellule courte; CL, cellule longue; CT, « cellules en tablette »; EE, épiderme externe; EI, épiderme interne; GP, gaine procambiale ou périvasculaire; PC, procambium. — « Les tissus conducteurs sont pointillés ».

l'ordre de développement de ces formations suit les mêmes modalités que celles décrites par P. Bugnon ([12]), à propos de l'ontogenèse des faisceaux.

Exceptionnellement, on peut observer des divisions surnuméraires au sein de ces groupes. Une cellule latérale peut se recloisonner en direction anticlinale (*fig.* 5) ou périclinale (*fig.* 6). Il en est de même pour les cellules médianes (*fig.* 7).



En conclusion, il existe donc, chez *Sasa japonica* Makino, dans le mésophylle, des cellules à évolution différente de celle des cellules parenchymateuses voisines. Réparties en groupes joignant les faisceaux procambiaux (puis libéro-ligneux), elles se caractérisent essentiellement, en plus de leur localisation stricte, par la grande dimension qu'elles atteignent. Les cellules latérales de ces groupes, dans la feuille adulte, se contractent de façon très caractéristique; nous les nommerons « cellules en tablette », terme descriptif qui reprend la dénomination que leur avait attribuées Karelstschicoff. Les cellules médianes, dont les parois s'invaginent comme celles des cellules parenchymateuses banales, nous semblent pouvoir être qualifiées de « cellules compagnes ». Contrairement à l'hypothèse de Metcalfe (6), ces « cellules en tablette » ne sont pas adjacentes, même aux stades très jeunes. Elles sont toujours séparées par les « cellules compagnes ».

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) S. Karelstschicoff, *Bull. Soc. imp. Natur. Moscou*, 41, 1868, p. 180.
(2) D. Brandis, *Trans. Linn. Soc. London*, Bot. Ser., 7, p. 69.
(3) A. Arber, *The Gramineae*, Cambridge, 1934, p. 72.
(4) V. M. Page, *Bull. Torrey bot. Club*, 74, 1947, p. 232.
(5) C. R. Metcalfe, *Bot. Mag. Tokyo*, 69, 1956, p. 391.
(6) C. R. Metcalfe, *Anatomy of the Monocotyledons- I- the Gramineae*, Oxford, 1960, p. xxvi.
(7) D. A. Johansen, *Plant Microtechnique*, New York, 1940, p. 41.
(8) Larbaud, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 1317.
(9) Land, *Bot. Gaz.*, 59, 1915, p. 397.
(10) H. Prat, *L'épiderme des Graminées*, Paris, 1931, p. 126.
(11) P. Martens et L. Waterkeyn, *La Cellule*, 65, 1964, p. 24.
(12) P. Bugnon, *La feuille chez les Graminées*, Caen, 1921, p. 38.

(*Laboratoire de Biologie végétale tropicale, Faculté des Sciences, 4, cité du Cardinal-Lemoine, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude en microscopie électronique de l'organisation du néocytoplasme des proembryons cœnocytiques du* Pinus laricio *Poir. var.* austriaca (P. nigra *Arn.*). Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Roger Buvat.

Quand la croissance des noyaux du proembryon binucléé est achevée, l'organisation du néocytoplasme est identique à celle qu'on observe à la fin de la mitose du zygote. Le néocytoplasme des proembryons tétranucléés est caractérisé par un développement substantiel du réticulum endoplasmique et le rassemblement d'une partie des ribosomes autour des microtubules.

Dans une Note présentée récemment il a été rendu compte des principaux faits se rapportant à la fécondation et à la première mitose du zygote chez le Pin noir ([1]). A l'issue de cette division, les deux noyaux du proembryon subissent une croissance importante à la fin de laquelle chacun d'eux mesure 50 μ environ de diamètre. Ces deux noyaux sont alors à l'intérieur, mais sur le bord, d'une masse homogène, le néocytoplasme, qui, observée en microscopie photonique, est parfaitement distincte du cytoplasme de l'oosphère (*néo, fig. a, Pl.* I). Dans les proembryons tétranucléés, dont les noyaux mesurent également 50 μ de diamètre, un néocytoplasme est toujours visible (*néo*$_1$ et *néo*$_2$, *fig. b, Pl.* I). L'organisation du néocytoplasme des proembryons binucléés et des proembryons tétranucléés, dont les noyaux n'ont pas encore amorcé leur déplacement vers la base de l'oosphère, est l'objet de la présente Note.

1. *Le néocytoplasme des proembryons binucléés.* — La planche II présente une aire de néocytoplasme (NEO) bordée par le cytoplasme de l'oosphère (CY♀), riche en inclusions (*i. p.*). Le contraste entre les deux est manifeste, cependant aucune limite figurée ne les sépare et seule une différence structurale permet de les distinguer.

Deux zones différentes par leur organisation doivent être séparées dans le néocytoplasme : une zone profonde (*z. p.*, *Pl.* II) et une zone marginale qui est au contact immédiat du cytoplasme maternel (*z. m.*, *Pl.* II). De ces deux territoires, la zone profonde est la plus pauvre en éléments organisés (*fig. a, Pl.* III). Pour l'essentiel, elle est constituée par un hyaloplasme où l'on observe de façon constante trois sortes d'inclusions : 1° des grains osmiophiles comparables à des ribosomes, parfois disposés en hélice (*ri, fig. a* et *b, Pl.* III); 2° des microtubules de 150 à 200 Å de diamètre (*mt. fig. a* et *b, Pl.* III); 3° quelques vésicules et saccules endoplasmiques (*r. e., fig. a, Pl.* III). Le néocytoplasme profond est toujours très pauvre en dictyosomes et en mitochondries. Dans de nombreuses sections, même, il paraît en être totalement dépourvu (*fig. a, Pl.* III).

Ce qui distingue la zone marginale des régions profondes du néocytoplasme est sa richesse en tracés sinueux de réticulum endoplasmique

(*r. e.*, *fig. a* et *b*, *Pl.* IV). De plus elle contient en grand nombre des inclusions denses, dépourvues de membrane limitante, qui sont formées par un amas serré de grains osmiophiles analogues à ceux des nucléoles du zygote (*nu*, *Pl.* II; *fig. a* et *b*, *Pl.* IV). La zone marginale contient çà et là des dictyosomes et des mitochondries (*m*, *fig. b*, *Pl.* IV) qui proviennent peut-être du cytoplasme voisin de l'oosphère.

2. *Le néocytoplasme des proembryons tétranucléés.* — Son organisation est comparable, dans ses grandes lignes, à celle du néocytoplasme des proembryons binucléés. Cependant, quelques modifications sont intervenues. Les microtubules sont toujours présents mais chacun d'eux est entouré par de nombreux ribosomes (flèches, *fig. a*, *Pl.* V; *mt* et *ri*, *fig a*, *Pl.* VI). Des éléments du réticulum endoplasmique de type lisse occupent une place importante dans le néocytoplasme profond (*r. e.*, *fig. a*, *Pl.* V) et, sur ce point, il n'existe plus de différence entre la zone profonde et la zone marginale du néocytoplasme (*fig. b*, *Pl.* V). Les inclusions denses à texture granulaire présentent en leur sein de nombreuses vésicules qui, sur le bord de ces formations, communiquent directement avec des éléments du réticulum endoplasmique (*ve* et flèches, *fig. b*, *Pl.* VI).

Explication des Planches.

Techniques utilisées : Fixation : glutaraldéhyde, OsO_4 (*Pl.* I; II; III; IV; VI, *fig. b*); OsO_4 (*Pl.* V; VI, *fig. a*). *Inclusion :* araldite. *Contrastant :* $KMnO_4$.

Abréviations employées : *cy* ♀, cytoplasme de l'oosphère; *d*, dictyosome; *i. p.*, inclusions du cytoplasme de l'oosphère; *l*, inclusion lipidique; *m*, mitochondrie; *mt*, microtubule; N_1, N_2, noyaux du proembryon binucléé; N'_1, N''_1, deux des quatre noyaux du proembryon tétranucléé; *néo*, néocytoplasme; *nu*, nucléole non désorganisé présent dans le néocytoplasme; *ri*, ribosomes; *r. e.*, réticulum endoplasmique; *ve*, vésicules; *z. m.*, zone marginale du néocytoplasme; *z. p.*, zone profonde du néocytoplasme.

Pl. I :

a. Néocytoplasme (*néo*) d'un proembryon binucléé. Coupe semi-fine observée en microscopie à contraste de phases (G × 600).

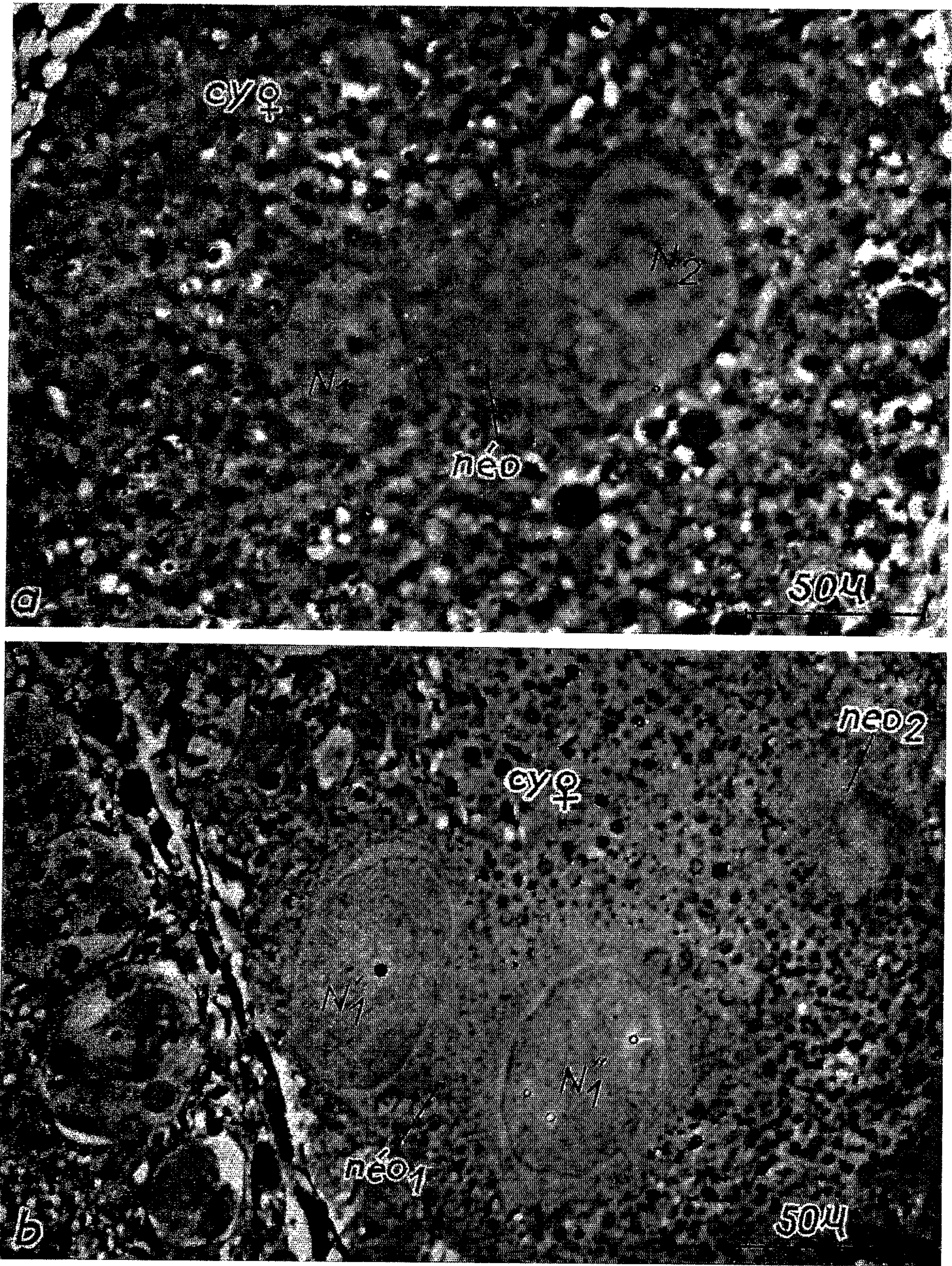
b. Aires de néocytoplasme ($néo_1$ et $néo_2$) d'un proembryon tétranucléé. Deux noyaux, N'_1 et N''_1, sont visibles dans une plage de néocytoplasme ($néo_1$). Coupe semi-fine observée en microscopie à contraste de phases (G × 600).

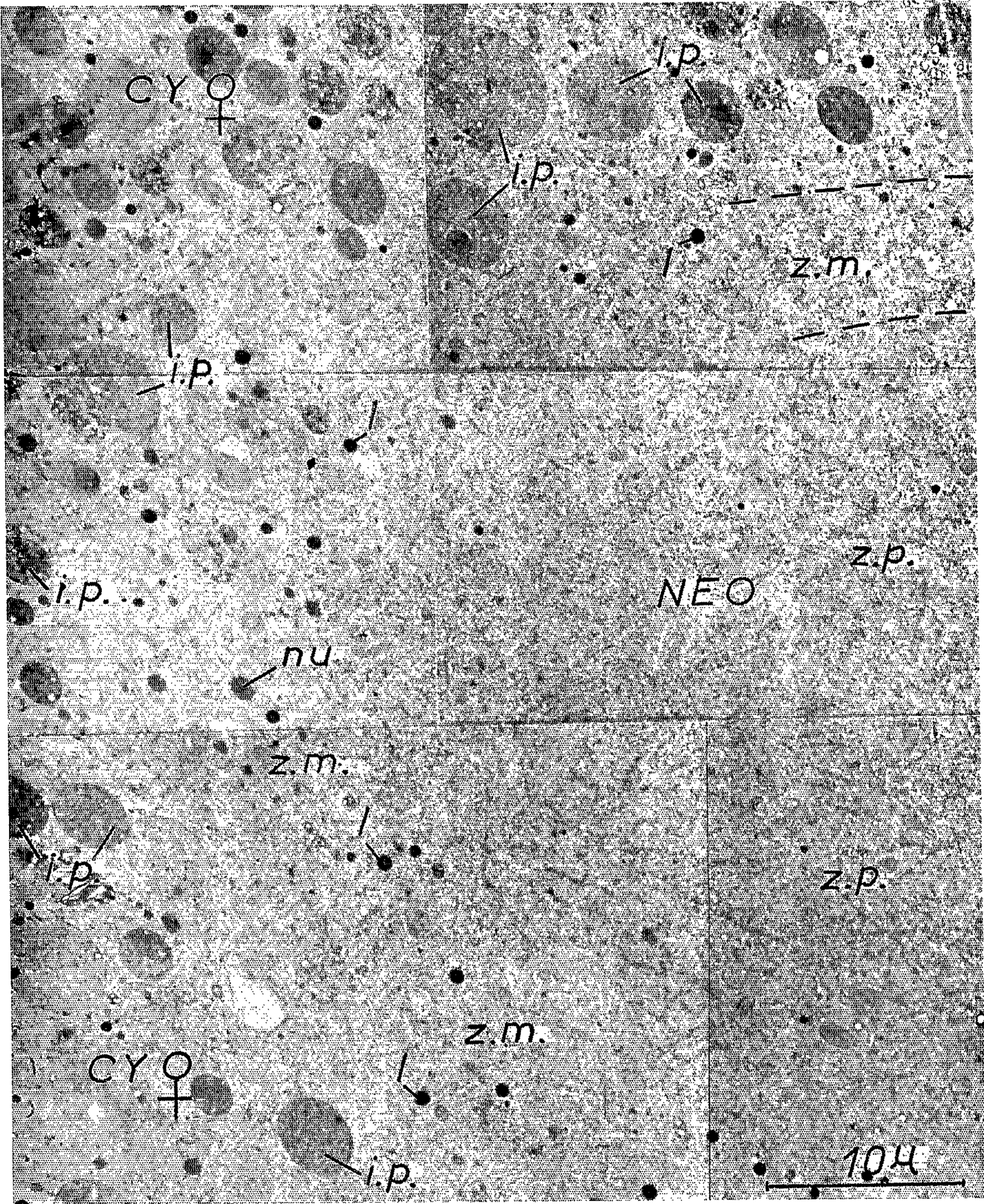
Pl. II. — Proembryon binucléé. Montage de six photographies, prises à un faible grossissement du microscope électronique, montrant une aire de néocytoplasme (*NEO*) au contact du cytoplasme maternel (*CY* ♀). Les tirets indiquent les limites approximatives du néocytoplasme marginal (*z. m.*) et du néocytoplasme profond (*z. p.*) (G × 3100).

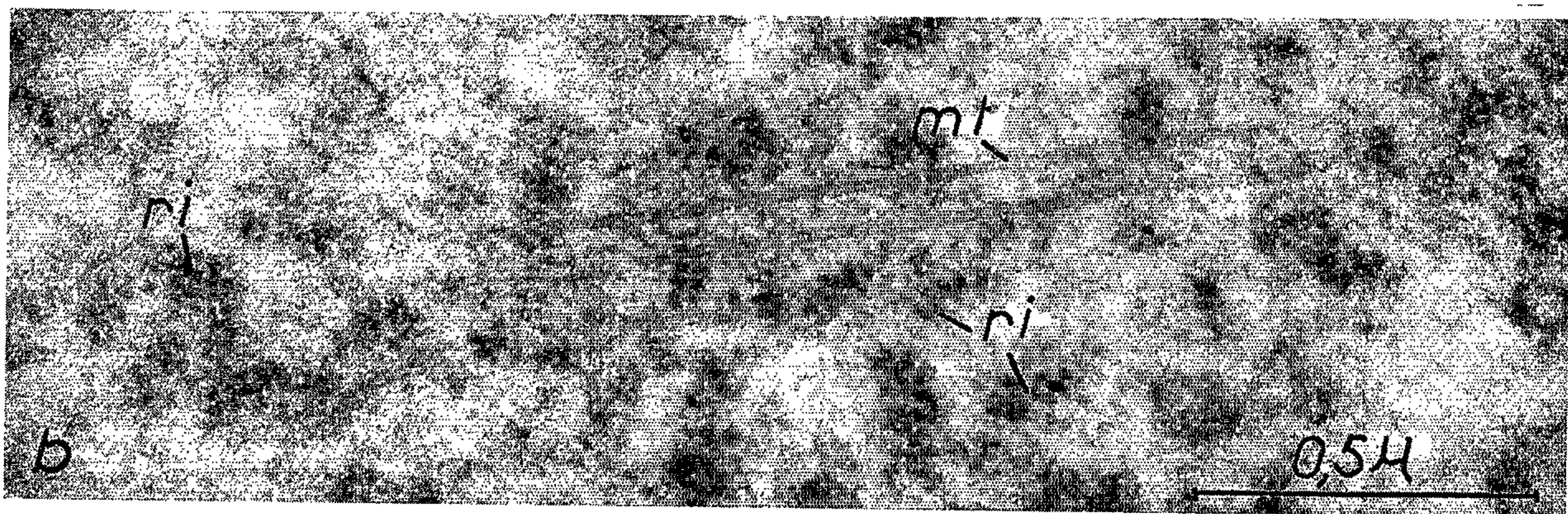
Pl. III :

a. Proembryon binucléé. Zone profonde du néocytoplasme où l'on observe des microtubules (*mt*), des ribosomes (*ri*) et quelques éléments du réticulum endoplasmique (*r. e.*) (G × 26 250).

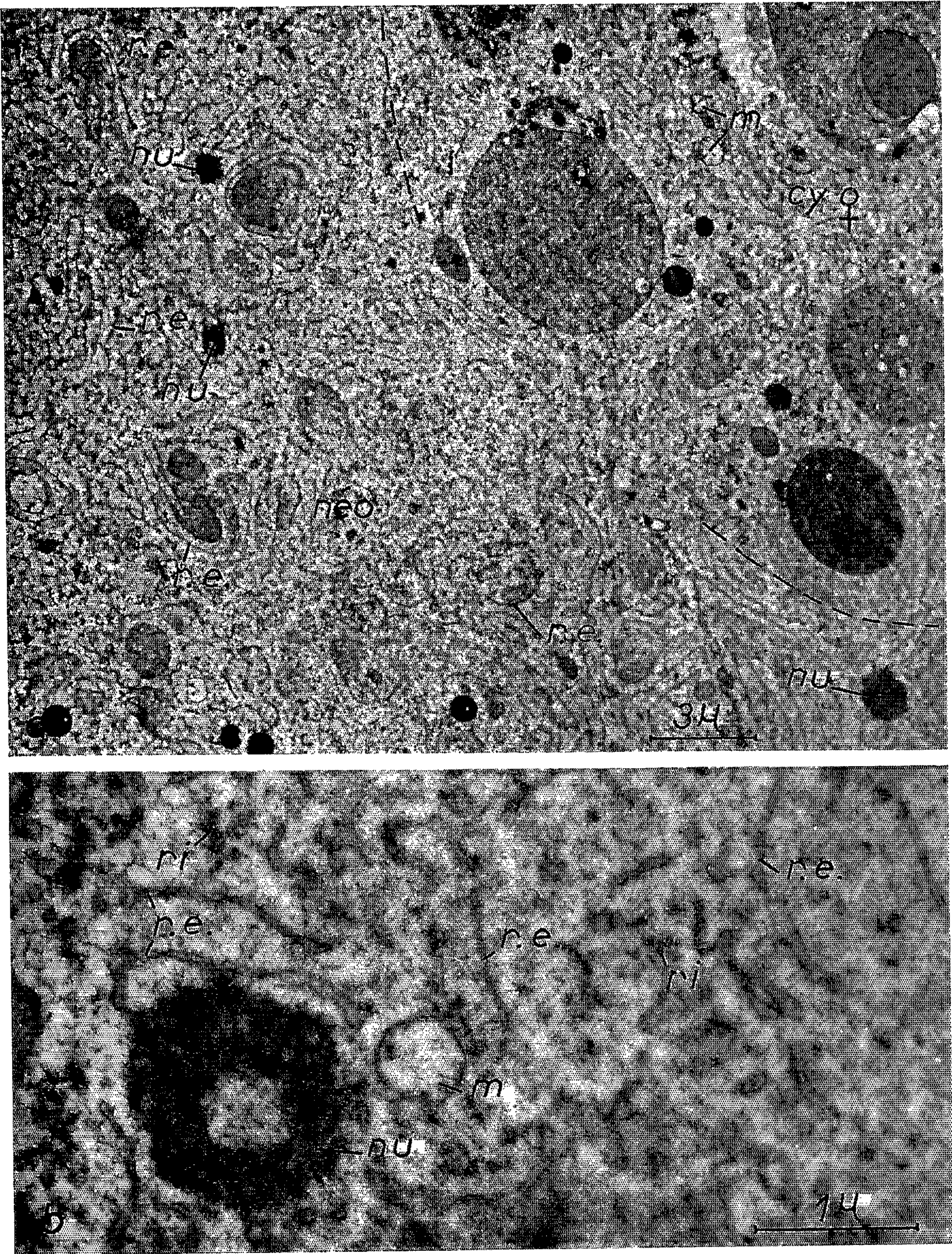
b. Microtubules (*mt*) observés à un fort grossissement (G × 68 750).


cy♀
N2
N1
néo
50μ
a
neo2
cy♀
N'1
N''1
néo1
50μ
b

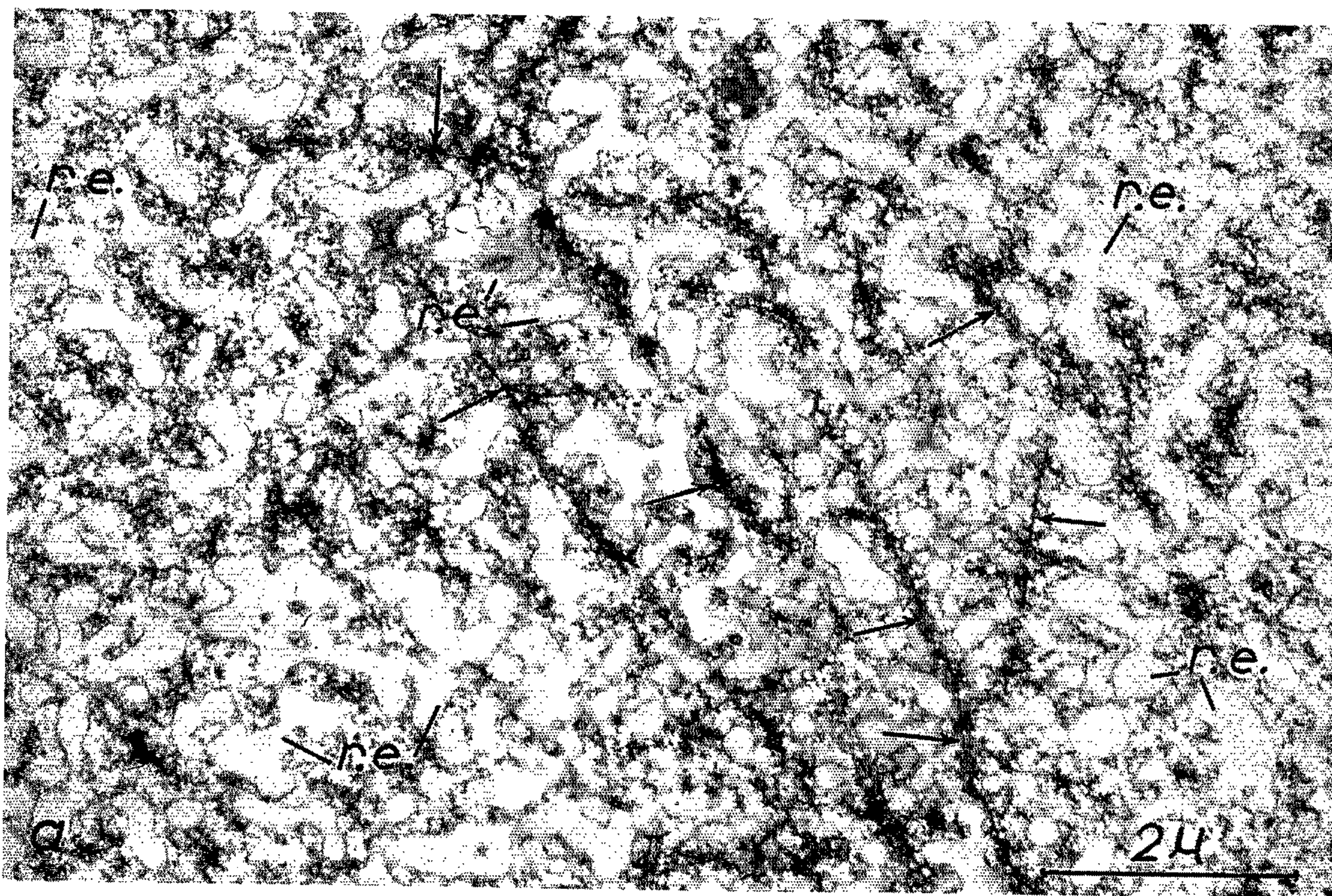

CY ♀
i.p.
i.p.
l
z.m.
i.p.
l
i.p.
z.p.
NEO
nu
z.m.
l
i.p.
z.p.
z.m.
CY ♀
l
i.p.
10 μ


mt
ri
ri
b
0,5μ

*



1
r.e.
nu
m
cyo
r.e.
nu
neo
r.e.
r.e.
nu
3μ
ri
r.e.
r.e.
r.e.
ri
m
nu
b
1μ


r.e.
r.e.
r.e.
r.e.
r.e.
a
2μ

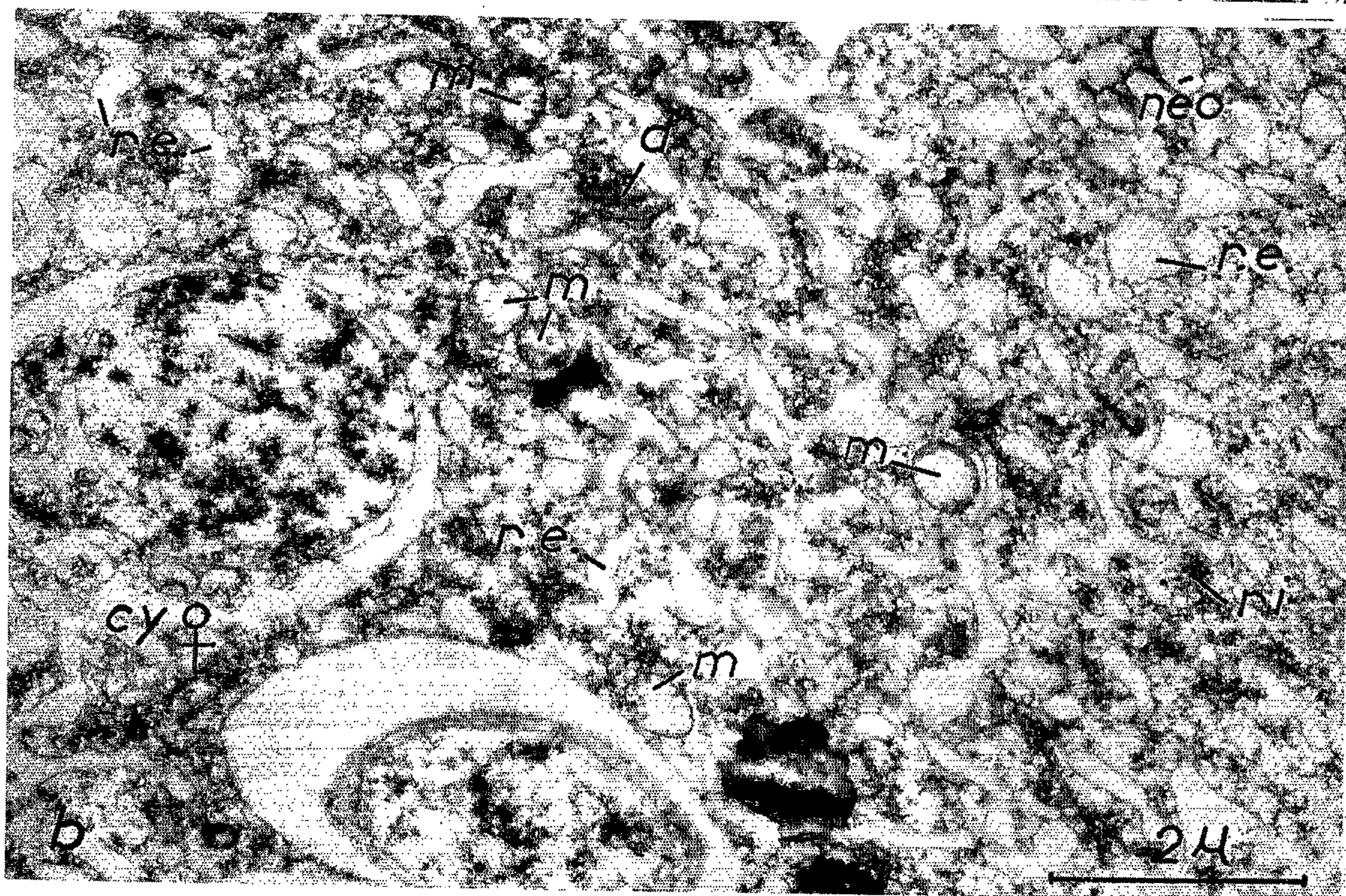
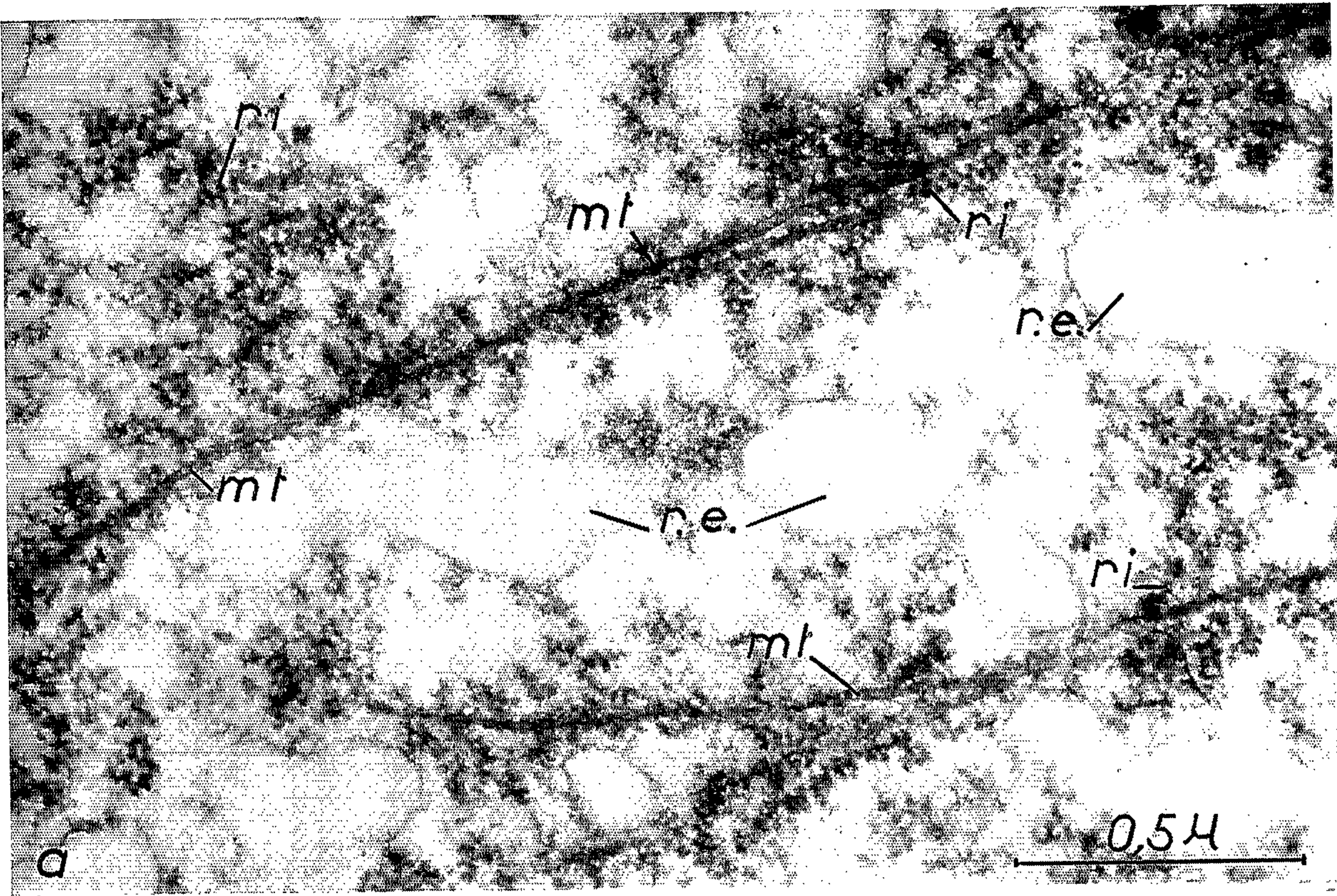
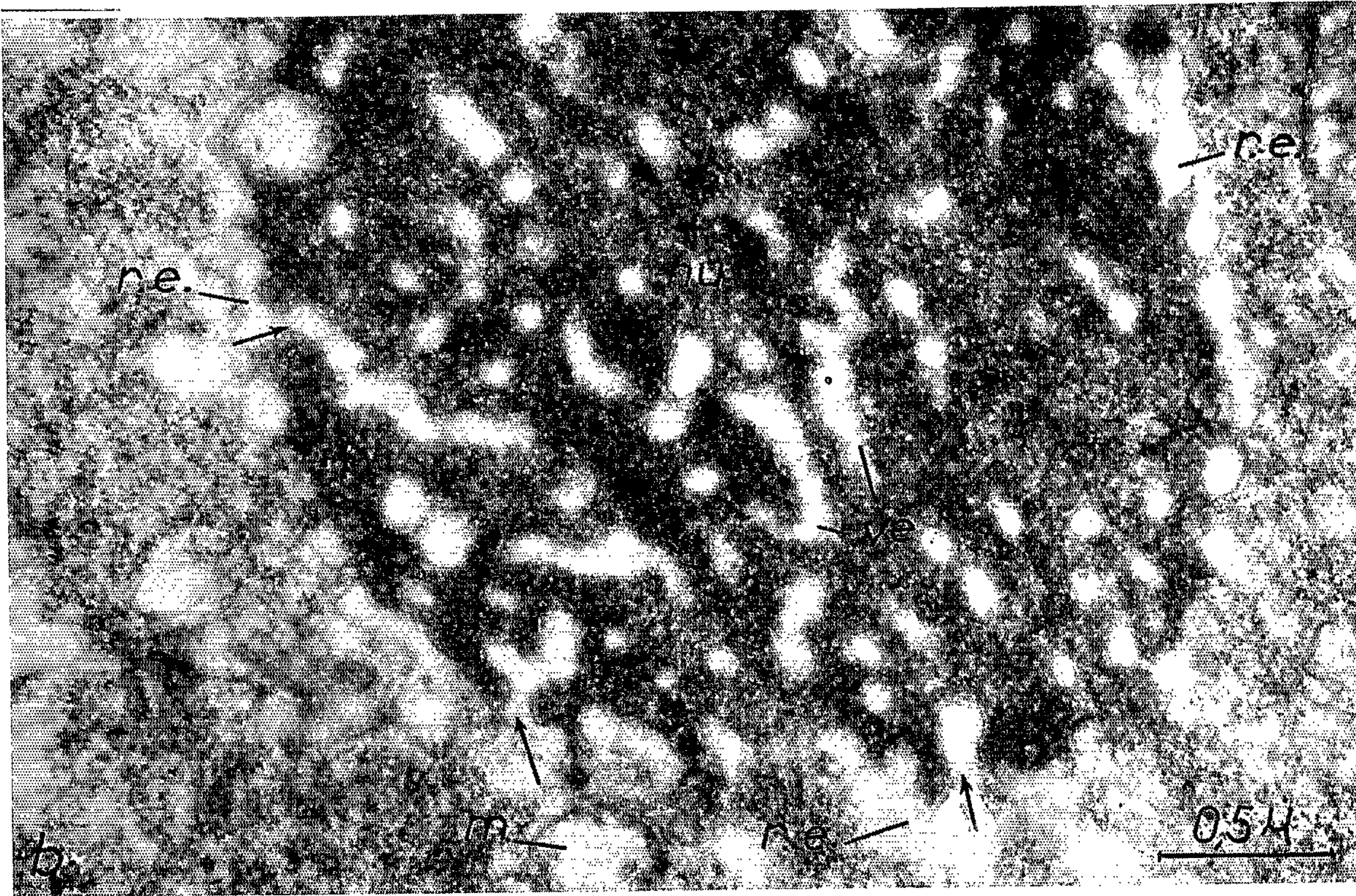

r.e.
m
d
néo
r.e.
m
m
r.e.
cy o
m
b
2μ

Planche VI.





Pl. IV :

a. Proembryon binucléé. Zone marginale du néocytoplasme (*néo*) où l'on observe de nombreuses formations du réticulum endoplasmique (*r. e.*) et des inclusions denses qui sont d'anciens nucléoles du zygote (*nu*). Les tirets indiquent la limite approximative du néocytoplasme (G × 5 500).

b. Proembryon binucléé. Inclusion dense (*nu*) et éléments du réticulum endoplasmique (*r. e.*) observés à un grossissement élevé. Une mitochondrie (*m*) provient peut-être du cytoplasme maternel (G × 26 250).

Pl. V :

a. Proembryon tétranucléé. Zone profonde du néocytoplasme où l'on observe des microtubules entourés de nombreux ribosomes (flèches) et un réticulum endoplasmique très développé (*r. e.*) (G × 14 500).

b. Proembryon tétranucléé. Zone marginale du néocytoplasme (*néo*) au contact du cytoplasme de l'oosphère (*cy* ♀).

Pl. VI :

a. Proembryon tétranucléé. Microtubules (*mt*) et ribosomes (*ri*) observés à un fort grossissement (G × 68 750).

b. Proembryon tétranucléé. Ancien nucléole (*nu*) envahi par des vésicules (*ve*) dont certaines communiquent avec des éléments du réticulum endoplasmique (flèches) (G × 40 000).

Comme chez les proembryons à deux noyaux, le néocytoplasme des proembryons tétranucléés est très pauvre en dictyosomes et en mitochondries (*fig. a, Pl.* V).

Conclusions. — Les observations qui viennent d'être présentées et celles qu'on a faites précédemment [1] permettent de dégager les conclusions suivantes :

1° Les noyaux des proembryons cœnocytiques sont inclus dans un néocytoplasme dont la substance fondamentale, ou hyaloplasme, dérive directement de l'abondant suc nucléaire de l'œuf. Si, après la division du zygote, une partie du néocytoplasme était utilisée pour la croissance des noyaux du proembryon, le prélèvement demeurerait faible. En effet, le diamètre du noyau du zygote étant de l'ordre de 100 μ, celui de chacun des noyaux du proembryon binucléé étant de 50 μ environ, le rapport volume des noyaux du proembryon/volume du noyau du zygote est 1/4. Les trois quarts, au moins, du suc nucléaire du zygote restent donc disponibles pour former le néocytoplasme des proembryons binucléés. Un calcul semblable indique que dans les proembryons tétranucléés la moitié du néocytoplasme primitif peut encore persister.

2° Les inclusions observées de façon constante dans le néocytoplasme des proembryons binucléés ont également une origine nucléaire. Une partie au moins des microtubules de l'appareil fusorial du zygote demeure dans le néocytoplasme. Certains nucléoles se maintiennent sans altération notable sous la forme d'inclusions denses à texture granulaire, d'autres

se désorganisent et fournissent les ribosomes observés dans toute l'étendue du néocytoplasme. Enfin les éléments du réticulum endoplasmique, localisés dans la zone marginale du néocytoplasme, sont issus, pour une part au moins, de l'ancienne membrane nucléaire du zygote. Ces inclusions étaient déjà présentes sous cette forme à la fin de la mitose du zygote ([1]). L'organisation du néocytoplasme n'est donc pas sensiblement modifiée pendant la croissance des noyaux du proembryon binucléé.

3° Les premières transformations affectant le néocytoplasme sont visibles dans les proembryons tétranucléés. Une partie des ribosomes et les microtubules s'associent, de façon assez lâche d'ailleurs, et constituent ensemble des formations qui correspondent peut-être aux « fibrilles » observées depuis longtemps en microscopie photonique ([2]). Le réticulum endoplasmique se développe dans toutes les zones du néocytoplasme et pénètre même dans les restes nucléolaires dont il amorce ainsi la désorganisation.

4° Il existe peut-être un rapport entre l'existence de nombreux microtubules dans le néocytoplasme et le fait que ce dernier ne se mêle pas au cytoplasme de l'oosphère. On sait en effet que la présence de microtubules est généralement associée à l'état de plasmagel. L'observation de microtubules dans le néocytoplasme, et dans celui-ci seulement, pourrait donc indiquer que le néocytoplasme est dans un état thixotropique différent de celui du cytoplasme de l'oosphère, empêchant ainsi le mélange de ces deux sortes de cytoplasme.

Lorsque les quatre noyaux du proembryon émigrent à la base de l'ancienne oosphère, le néocytoplasme les accompagne. On y observe alors des mitochondries en grand nombre et des proplastes. Avec l'apparition massive de ces organites, débute une nouvelle étape dans l'évolution structurale du néocytoplasme des Pins, étape dont nous rendrons compte ultérieurement.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) H. Camefort, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4479.

([2]) M. C. Ferguson, *Proc. Wash. Acad. Sc.*, 6, 1904, p. 1-202.

(*Laboratoire de Botanique*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Portulacacées. Développement de l'embryon chez le* Talinum patens *Willd.* Note de M. **Jean-Louis Guignard**, présentée par M. René Souèges.

Les lois qui président au développement de l'embryon chez le *T. patens*, sont les mêmes que pour le *Portulaca oleracea* et les *Calandrinia*. Elles confirment ainsi le rapprochement des Curvembryées avec les Primulales.

Les Portulacacées ont déjà fait l'objet de plusieurs recherches embryogéniques. R. Souèges a montré que le développement de l'embryon appartient à la première période de la classification embryogénique pour le *Claytonia perfoliata* (1), à la deuxième période pour le *Portulaca oleracea* (2) et le *Calandrinia compressa* (3). De son côté P. Crété établissait que le développement du *Calandrinia procumbens* (4) se superpose de façon remarquable à celui du *C. compressa*. Et B. Haccius, donnait les principaux stades de l'embryogenèse du *Claytonia virginica* (5).

Il nous a paru intéressant de poursuivre l'étude des Portulacacées en nous adressant à une nouvelle espèce le *Talinum patens* Willd.

La cellule œuf, d'aspect allongé, se divise transversalement (*fig.* 2) délimitant une cellule apicale *ca*, de faible dimension et à cytoplasme dense, et une cellule basale *cb*, beaucoup plus allongée, pourvue d'une vaste vacuole et dont le contenu cellulaire se colore faiblement à l'hématoxyline. Le proembryon bicellulaire ainsi obtenu engendre, par bipartition, une tétrade première linéaire (*fig.* 3). Les deux éléments inférieurs de cette tétrade donnent naissance à la partie proximale du suspenseur : ils ne jouent aucun rôle dans la construction de l'embryon. Les deux cellules supérieures *cc* et *cd* produisent une tétrade seconde en T (*fig.* 4) comportant, au sommet, deux éléments juxtaposés homodynames, aux dépens desquels, par cloisons méridiennes, se différencient quatre quadrants (*fig.* 7); au-dessous de ceux-ci, par division transversale, se forme une cellule intermédiaire *m* qui se segmente bientôt longitudinalement (*fig.* 5 et 6) et, inférieurement, une cellule *ci* qui se partage transversalement (*fig.* 5) pour donner *n* et *n'* (*fig.* 7). Au terme de ces divisions le groupe cellulaire issu de *ca* constitue un proembryon octocellulaire à quatre étages : *q*, *m*, *n*, et *n'* (*fig.* 7).

A la génération suivante les nouvelles bipartitions ne sont plus parfaitement synchrones : c'est ainsi qu'aux dépens de *q* il ne se forme pas exactement huit octants répartis en deux étages superposés *l* et *l'* de quatre cellules, mais un nombre voisin (*fig.* 8 à 11). Dans ces deux étages *l* et *l'*, des cloisons périclines isolent d'emblée le dermatogène *de* (*fig.* 11 et 12), tandis que les cellules centrales se cloisonnent à multiples reprises, d'abord verticalement, puis transversalement, ce qui empêche rapidement de

déterminer avec précision la part que prennent les deux étages *l* et *l'* à la construction des cotylédons (*fig.* 13 et 14 puis 16 et 17).

L'étage *m* d'abord bicellulaire (*fig.* 7) comprend, en 8, quatre éléments qui par divisions tangentielles isolent d'abord le dermatogène (*fig.* 9), puis les premiers éléments du périblème, *pe* (*fig.* 12), tandis que les cellules

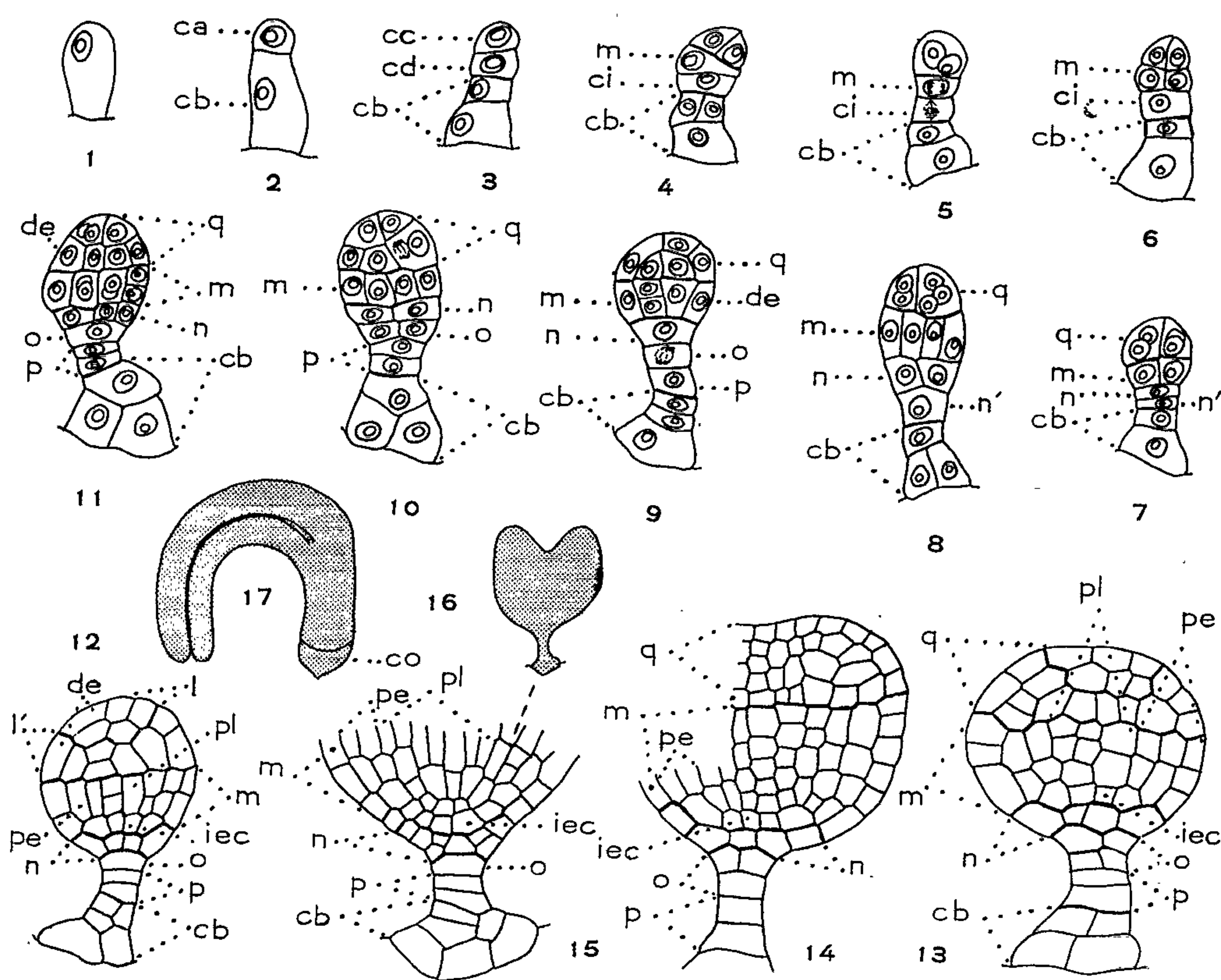


Fig. 1 à 17. — *Talinum patens* Willd. Les principaux termes du développement de l'embryon. — *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules filles de *ca*; *m* cellule fille supérieure de *cd*; *ci*, cellule fille inférieure de *cd*; *n* cellule fille supérieure de *ci*; *n'* cellule fille inférieure de *ci*; *o* et *p*, cellules filles superposées de *n'*; *q*, quadrant, issu de *cc*; *l* et *l'* octants supérieurs et inférieurs générateurs de la partie cotylée; *de* dermatogène; *pe*, périblème; *pl* plérome; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe (G × 224; 69 pour 16 et 17).

les plus profondes se subdivisent transversalement séparant vers le haut les éléments du plérome, *pl*, et vers le bas, les initiales de l'écorce de la racine, *iec* (*fig.* 12 et 13).

L'étage *m* édifie ainsi l'hypocotyle. L'étage *n*, pour sa part, engendre la portion médiane de la coiffe. D'abord composé de deux cellules circumaxiales (*fig.* 8) il se divise plusieurs fois par des cloisons verticales (*fig.* 11 et 12) avant de se segmenter transversalement (*fig.* 15).

L'étage *o* produit des éléments qui entrent dans la construction de la partie culminante de la coiffe (*fig.* 10 à 15).

L'étage *p* donne quelques éléments superposés de suspenseur (*fig.* 10 à 15).

Les figures 16 et 17 ont trait aux derniers stades du développement de l'embryon; les cotylédons présentent alors la courbure caractéristique de toutes les Curvembryés.

Le développement de l'embryon chez le *Talinum patens* est ainsi identique à ceux qui ont été observés chez le *Calandrinia procumbens*, le *Calandrinia compressa* et chez le *Portulaca oleracea*, toutes espèces qui ont été classées dans le 9e groupe et le 3e mégarchétype de la seconde période de la classification embryogénique. Ces espèces font donc partie de l'archétype du *Samolus Valerandi* dans lequel est rangée la totalité des espèces étudiées dans la famille des Primulacées (6).

Nos observations confirment à nouveau la parenté des Primulacées et des Portulacacées. Les critères embryogéniques s'ajoutent ainsi aux nombreux autres caractères qui depuis longtemps déjà (7) ont été apportés à l'appui de cette théorie : mode de placentation, structure de l'ovule, nature du fruit ou propriétés séro-diagnostiques.

De plus il semble que chez le *Talinum patens* la cellule fille supérieure de la cellule apicale donne naissance à la partie cotylée, tandis que l'hypocotyle en entier est engendré par la cellule fille inférieure, ainsi que cela se produit chez les Caryophyllacées. En fait, ce caractère ne paraît pas assez net pour faire passer le Talinum du troisième au deuxième mégarchétype dans lequel sont classées les Caryophyllacées mais il indique la très nette parenté des Caryophyllacées dont, finalement, les développements embryonnaires présentent une allure générale très semblable. En effet la présence d'une tétrade en T chez les Caryophyllacées n'entraîne pas de différence importante dans la dynamique du processus embryonnaire et l'on sait par ailleurs que chez le *Lychnis Viscaria* (8) les deux types de tétrade, linéaire et en T, coexistent.

Dès lors les Portulacacées apparaissent — au moins par plusieurs de leurs genres — comme un groupe de transition, sans doute proche du départ du rameau phylétique qui donna les Primulacées.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 111.
(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 768.
(3) R. Souèges, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 207.
(4) P. Crété, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 81.
(5) B. Haccius, *Osterv. Bot. Z.*, 101, 1954, p. 285.
(6) M. Veillet-Bartoszewska, *Revue générale de Botanique*, 70, 1963, p. 208.
(7) R. Wettstein, *Hand der system Botanik*, 2, 1935, p. 864.
(8) J.-L. Guignard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3144.

(*4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Acéracées. Développement de l'embryon chez l'*Acer pseudoplatanus *L.* Note (*) de M. **Jean-Charles Mestre**, présentée par M. René Souèges.

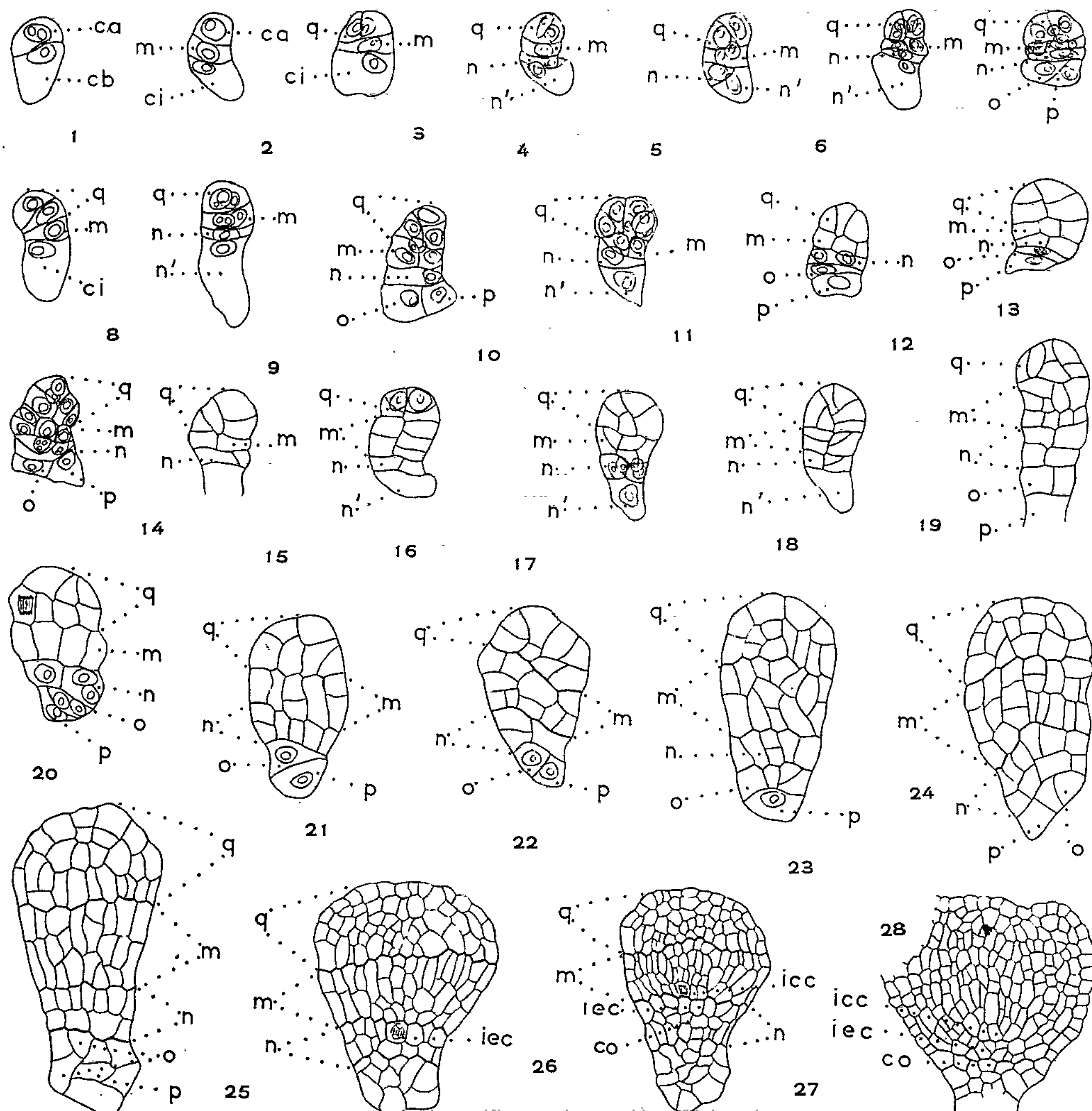
L'embryogénie de l'*Acer pseudoplatanus* L. répond au type du *Senecio vulgaris* et s'apparente plus particulièrement au mode de développement embryonnaire du *Polygala vulgaris* L. et de l'*Impatiens Balfourii* Hook. Cette similitude dans l'embryogenèse de ces espèces, appartenant à des familles proches, permet d'espérer que de nouvelles recherches concernant l'embryogénie des diverses familles de l'ordre des Sapindales éclaireront et préciseront nos connaissances sur les relations phylogénétiques de ces familles.

Aucune étude concernant l'embryogenèse des espèces de la famille des Acéracées n'a été effectuée jusqu'ici. Nous nous sommes adressé à l'*Acer pseudoplatanus* pour définir les lois qui régissent le développement de l'embryon dans ce genre.

Une paroi horizontale sépare le zygote en deux cellules superposées *ca* et *cb* (*fig.* 1). Dès ce stade on assiste souvent à une accélération de la vitesse de division de la cellule *cb* par rapport à celle de la cellule *ca* (*fig.* 2), phénomène qui se manifeste fréquemment au cours de l'embryogenèse entre les cellules issues de *ca* et celles provenant de *cb* (*fig.* 4, 5, 7, 10, 16 et 19). De toute façon, il se forme toujours une tétrade en T de la catégorie A_2 (*fig.* 3). Cependant nous avons pu observer de jeunes embryons dont la paroi séparant les cellules filles de *ca* présentait une certaine obliquité (*fig.* 5). Celle-ci est parfois tellement accusée qu'elle pourrait faire croire à l'existence d'une tétrade linéaire de la catégorie C (*fig.* 8). L'inclinaison de la paroi n'existe pas réellement et ne s'observe que dans le cas où l'axe de l'embryon s'infléchit de façon plus ou moins prononcée. Ainsi s'expliquent les cas d'obliquité de la cloison séparant les cellules filles de *ca* et plus particulièrement les exemples exceptionnels de parois horizontales simulant l'existence d'une tétrade linéaire (*fig.* 8).

La formation des quadrants s'effectue suivant le mode classique (*fig.* 6 et 7) bien que la figure 10 montre un embryon présentant une très rare mais indiscutable épiphyse. Les octants, par contre, s'édifient de façon variable. Si nous avons pu observer des embryons dont les octants s'organisent suivant le mode caractéristique du *Senecio vulgaris* (*fig.* 11 et 12), les quadrants se divisent parfois à l'aide d'une paroi horizontale (*fig.* 13); mais, dans la majorité des cas, les octants d'un même embryon s'édifient chacun suivant l'un ou l'autre mode (*fig.* 14 et 15).

La cellule *m* prend rapidement un assez grand développement après s'être cloisonnée verticalement (*fig.* 5, 6 et 7). L'élément *ci* sépare précocement deux cellules superposées *n* et *n'* à l'aide d'une paroi horizontale sauf de très rares exceptions (*fig.* 5) où l'on peut rencontrer des cloisons obliques. Le blastomère *n'* se divise souvent assez tardivement (*fig.* 16,



Embryogénie de l'*Acer pseudoplatanus* L.

ca, cellule apicale; *cb*, cellule basale; *q*, quadrants; *m*, cellule fille supérieure de *cb*; *ci*, cellule fille inférieure de *cb*; *n*, cellule fille supérieure de *ci*; *n'*, cellule fille inférieure de *ci*; *o*, cellule fille supérieure de *n'*; *p*, cellule fille inférieure de *n'*; *icc*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *icc*, initiales du cylindre central; *co*, coiffe (G × 242 pour les figure 1 à 25, 193 pour la figure 26 et 161 pour les figures 27 et 28).

17 et 18) et cette dernière mitose donne naissance à deux cellules *o* et *p* que sépare une paroi plus ou moins oblique et parfois verticale (*fig.* 7, 10 et 13).

L'étage *q* engendre la partie cotylée et le point végétatif. L'étage *m*, initialement formé de quatre cellules circumaxiales donne toujours naissance à deux assises cellulaires superposées (*fig.* 16 et 17) par suite du cloisonnement horizontal des cellules de cette assise. Ce cloisonnement peut être précoce (*fig.* 16 et 17) ou plus tardif (*fig.* 21). Quoiqu'il en soit, cette assise prend toujours un grand développement par rapport au

proembryon (*fig.* 23, 24 et 25). Elle est à l'origine de la partie hypocotylée (*fig.* 25, 26 et 27).

L'élément *n* subit une première division verticale (*fig.* 13, 15 et 16). Les deux mitoses suivantes forment quatre cellules circumaxiales (*fig.* 17). Les divisions ultérieures aboutissent toujours plus ou moins rapidement à la formation de deux assises superposées de cellules (*fig.* 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24 et 25). Les embryons dessinés en 26 et 27 montrent que l'assise supérieure engendre les initiales de l'écorce au sommet radiculaire, tandis que la couche inférieure donne naissance au primordium de la coiffe.

Les deux éléments *o* et *p* restent très longtemps unicellulaires (*fig.* 21 et 22). Parfois l'étage *o* subit quelques peu nombreuses divisions (*fig.* 19, 20 et 25). A des stades plus avancés on assiste à la formation d'un massif cellulaire plus important formé de cellules lâches dont il est difficile d'établir la filiation en raison du cloisonnement très fréquemment oblique de la cellule *n'*. Les deux éléments *o* et *p* sont à l'origine d'un suspenseur court et massif.

Le type embryonomique de l'*Acer pseudoplatanus* appartient au mégarchétype II de la première période de la classification embryogénique. Dans ce mégarchétype, dont le *Senecio vulgaris* [1] est le chef de file, il s'apparente étroitement au type du *Polygala vulgaris* [2] et de l'*Impatiens Balfourii* [3] en raison de l'existence d'une hypophyse véritable différenciée aux dépens de l'étage *n*. Mais l'embryogenèse de l'*Acer pseudoplatanus* se distingue de celle du *Polygala* et de l'*Impatiens* par le mode irrégulier d'édification des octants qui, dans la grande majorité des cas, n'est pas semblable à celui qui caractérise le type *Senecio*.

L'existence chez les Acéracées d'un type de développement embryonnaire semblable à celui qu'on trouve dans les familles voisines des Polygalacées et des Balsaminacées présente assurément un grand intérêt taxinomique et de plus amples recherches sur l'embryologie des Sapindales permettront sans doute de préciser les affinités et les relations phylogénétiques des familles de cet ordre.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 254 et 356.
(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 446.
(3) R. Souèges, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 837.

(*Laboratoire de Botanique générale, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'évolution du mannose au cours de la germination des graines d'*Asparagus officinalis. Note (*) de Mme **Renée Goldberg**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les graines d'Asperge renferment une forte quantité de mannose sous la forme de glucomannanes. Ces polyosides disparaissent progressivement au cours de la germination à l'obscurité. Un « broyat » obtenu à partir de graines germées est capable de dégrader *in vitro* les glucomannanes. L'activité du complexe enzymatique responsable de cette hydrolyse s'accroît au cours de la germination.

Dans une Note précédente, nous avons étudié l'évolution de la quantité de mannose au cours de la maturation des graines d'une Liliacée : la Jacinthe des bois ([1]). Au cours du présent travail, nous avons recherché la présence de mannose, à l'état libre ou combiné, dans les semences d'une autre Liliacée : l'Asperge, et suivi l'évolution de la quantité de cette substance au cours de la germination. De plus, nous avons mis en évidence dans ces semences la présence d'un système enzymatique pouvant hydrolyser *in vitro* les glucomannanes.

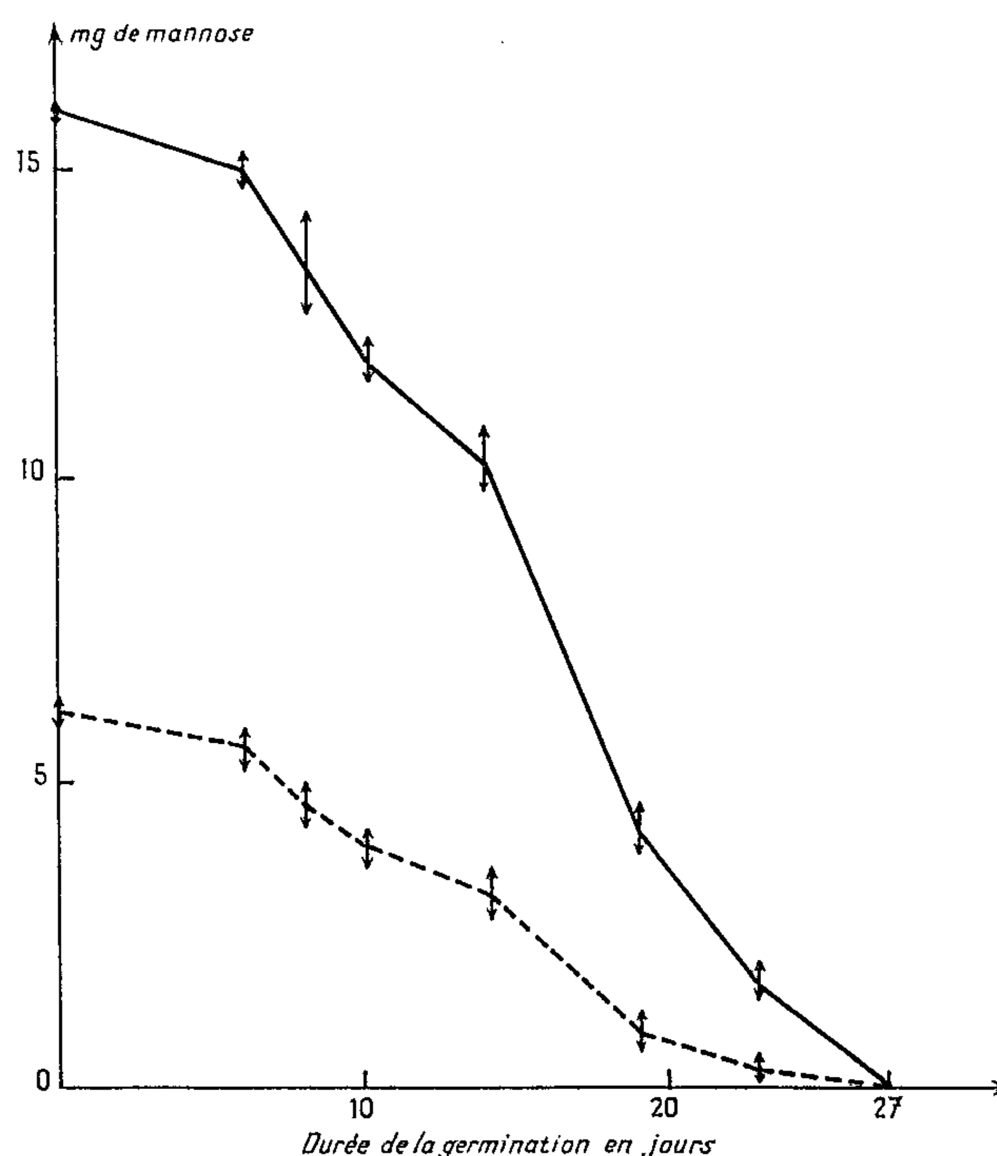
A. Recherche et dosage du mannose (libre et combiné). — 1° *Recherche du mannose libre.* — Le matériel végétal frais est « fixé » par ébullition dans l'alcool à 96°. Les glucides « solubles » sont extraits successivement par l'alcool à 80°, à 60° et enfin à 30°. La solution hydroalcoolique est concentrée, délipidée, passée sur résines échangeuses d'ions (cationique : « Dowex 50 » puis anionique : « Amberlite I. R. 45 ») et chromatographiée sur papier (solvant : butanol-acide acétique-eau : 5-2-1).

Jamais nous n'avons observé de mannose à l'état libre dans les graines, germées ou non; par contre, nous avons constaté la présence dans les graines non germées de quelques glucides se comportant comme des oligofructosides, de saccharose et de traces de glucose et de fructose. Les semences germées possèdent les mêmes glucides, mais leur quantité (évaluée globalement) est plus importante.

2° *Recherche du mannose combiné.* — *a. Composés extraits par l'eau.* — Le résidu insoluble dans l'alcool est épuisé successivement par l'eau froide (24 h) puis par l'eau bouillante (deux fois 2 h). Ces extraits aqueux sont concentrés et soumis à une précipitation par l'alcool. Les composés ainsi obtenus sont hydrolysés (H_2SO_4 2 N. 1 h à 100°). La solution est neutralisée par passage sur colonne d'« Amberlite I. R. 45 » et chromatographiée sur papier. Nous avons alors observé des taches correspondant au mannose, au galactose, à l'arabinose et à des acides uroniques.

b. Composés insolubles dans l'eau. — Après les extractions par l'eau, la poudre résiduelle ne libère lors de l'hydrolyse acide (H_2SO_4 3 N, 2 h à 100°) que du glucose et du mannose. On peut donc penser à la présence de glucomannanes. Ces composés sont très abondants dans les graines

non germées (jusqu'à 40 % de la matière sèche); localisés essentiellement dans les albumens, ils semblent absents des autres parties de la semence. Ces polyosides peuvent être extraits par la soude et purifiés par la liqueur de Fehling ([2]). Après hydrolyse acide, ils libèrent alors 75 à 80 % de sucres réducteurs [estimés selon la méthode colorimétrique de Nelson-Somogyi ([3])]; le glucose et le mannose représentent respectivement 44 et 56 % de l'ensemble des substances réductrices.



Évolution de la teneur en mannose provenant des glucomannanes au cours de la germination.

—·—·— Quantité de mannose contenue dans 100 mg de substance sèche;

- - - - - - - » » » une semence;

↕ amplitude maximale de la variation observée au cours des expériences.

3° *Évolution de la quantité de mannose combiné au cours de la germination.* — La teneur en mannose des glucomannanes a été déterminée à divers stades de la germination selon la méthode utilisée pour les graines de Jacinthe ([1]). Nous avons pu constater que la quantité de mannose contenue dans une semence entière diminue régulièrement au cours de la germination à l'obscurité, à la température de 21°C; il en est de même du pourcentage de mannose par rapport au poids de substance sèche d'une semence (*cf.* figure).

B. Recherche d'un système enzymatique hydrolysant les glucomannanes. — Nous avons d'abord préparé le substrat nécessaire à cette étude, à partir de graines d'Asperge non germées.

La poudre obtenue par broyage des semences est épuisée successivement par l'alcool, l'eau froide et l'eau chaude. L'insoluble restant est traité selon la méthode utilisée par Le Dizet pour la préparation des mannanes des graines de Datte ([4]); les glucomannanes ainsi obtenues nous ont servi de substrat.

Nous avons tout d'abord recherché l'activité hydrolysante dans les graines non germées; puis nous avons suivi son évolution au cours de la germination. Les expériences ont été faites avec des « broyats », tamponnés à pH 4,5 et laissés 20 h au bain-marie à 33° en contact avec le substrat puis « déféqués » ($ZnSO_4$ à 5 % et baryte à saturation); dans ces conditions, du glucose et du mannose se trouvent libérés. L'activité hydrolysante est évaluée en comparant la teneur en sucres réducteurs d'un broyat « essai » (broyat + quantité déterminée de glucomannanes) et d'un broyat « témoin » (broyat seul). Les valeurs obtenues ne sont cependant qu'approximatives et ne nous donnent qu'une idée d'ensemble de l'évolution du système étudié. En effet, tous les dosages ont été faits en se reportant à une courbe étalon établie pour le glucose, bien que d'autres oses soient présents dans le milieu. Nous avons cependant pu constater que :

— les broyats de graines non germées ne provoquent pas l'hydrolyse des glucomannanes. Par contre, l'activité du système enzymatique est appréciable au 6e jour de la germination à l'obscurité et continue à croître jusqu'au 21e jour (le déroulement de la germination de ces semences est relativement lent). Au-delà, lors du flétrissement des plantules, l'activité s'abaisse rapidement (*cf.* tableau);

Évolution de l'activité hydrolysante du complexe enzymatique au cours de la germination.

Durée de la germination (jours).	Milligrammes de sucres réducteurs libérés par l'activité hydrolysante	
	d'une graine entière en 20 h à 33°.	de 100 mg de substance sèche en 20 h à 33°.
6	0,06	0,18
12	0,44	2,60
15	0,46	2,85
19	0,55	3,75
21	0,85	6,05
25	0,60	4,70

— l'étude séparée de l'albumen, du cotylédon, et des parties axiales de la plantule (épicotyle + radicule) montre l'absence de ce système enzymatique dans l'« axe » de la plantule, quel que soit le stade de la germination.

En conclusion, les semences d'Asperge, très riches en glucomannanes, possèdent donc un système enzymatique capable de réaliser au moins

in vitro l'hydrolyse de ces polyosides, et localisé dans les organes de réserve. Il peut s'agir en fait de plusieurs enzymes; seule l'activité globale a été estimée ici. Des recherches actuellement en cours nous permettront peut-être de préciser la nature de ce complexe enzymatique.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) R. GOLDBERG, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3495.

(2) G. O. ASPINALL, E. L. HIRST, E. G. V. PERCIVAL et I. R. WILLIAMSON, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3184.

(3) J. NELSON, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 175-180.

(4) LE DIZET, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1963.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de la rhizogenèse de segments d'épicotyles de Pois* (Pisum sativum L.) *en fonction de la lumière reçue par les plantules sur lesquelles ils ont été prélevés.* Note (*) de M. **Roland Leroux**, présentée par M. Roger Gautheret.

Si l'on cultive des plantules de Pois à la lumière et à l'obscurité et si l'on prélève sur celles-ci des fragments d'épicotyles qu'on cultive à leur tour dans les mêmes conditions et sur diverses doses d'auxine, on note que la lumière inhibe leur rhizogenèse; cette action inhibitrice est plus marquée si la lumière agit sur les plantules préalablement à la préparation des explantats que si elle agit sur les explantats eux-mêmes.

Comme l'avaient prévu Bouillenne et M. Bouillenne-Walrand dès 1947 [([1]), ([2])] le problème de la rhizogenèse a été repris par des expériences effectuées en cultures de tissus. En particulier, les travaux de Gautheret [([5]), ([6])], puis de Spanjersberg et Gautheret [([8]), ([9])], ont permis de préciser l'hypothèse de Bouillenne et, tout en montrant l'action de substances chimiques, ont mis l'accent sur l'influence de facteurs physiques tels que la lumière et la température.

Dans les travaux sur la néoformation des racines, on s'est surtout attaché à obtenir un matériel aussi homogène que possible en appliquant des conditions de culture toujours identiques au départ. Mais on peut aussi se demander si un traitement différent, appliqué dès la germination, peut retentir sur la rhizogenèse de fragments prélevés ultérieurement sur les plantules qui en proviennent.

Nous examinons ici l'influence de la lumière.

Techniques. — Des graines de Pois, *Pisum sativum* (L.), variété « Express à longue cosse » ont été mises à germer sur un milieu constitué par la solution minérale de Knop diluée de moitié, à laquelle on a ajouté 2 % de glucose et 1,1 % de gélose. Les germinations effectuées *in vitro* selon les techniques classiques ([4]) et maintenues à la température constante de 25° ont été séparées en deux lots, l'un étant laissé à l'obscurité et l'autre exposé à une lumière constante d'environ 600 lx (tubes fluorescents Mazda, type « lumière de jour de luxe »).

Sur les épicotyles des plantules, on a ensuite prélevé le deuxième entre-nœud après 12 jours de culture à l'obscurité et 14 jours à la lumière où la croissance était plus lente. Les entre-nœuds ont aussi été cultivés *in vitro*, à 25° et séparés en deux lots; le premier était maintenu à l'obscurité, alors que le deuxième recevait une lumière constante de 600 lx. Le milieu de culture était aussi constitué par la solution minérale de Knop diluée de moitié, additionnée de 1,1 % de gélose, de 2 % de glucose et d'acide naphtalène acétique à des concentrations s'échelonnant de 10^{-8} à 10^{-3}. Des milieux sans auxine servaient de témoins. Les fragments d'épicotyles étaient ensemencés verticalement de telle sorte que leur extrémité foliaire

était placée dans le milieu et leur extrémité radiculaire dirigée vers le haut. On a cultivé suffisamment de plantules pour avoir finalement 24 entre-nœuds par condition et les racines développées sur ceux-ci ont été dénombrées successivement après 15 jours et 1 mois de culture.

Résultats. — Nous décrirons succinctement le développement général des explantats avant d'aborder leur rhizogenèse.

a. Développement général. — Les entre-nœuds, qui provenaient de plantules cultivées à l'obscurité se sont gonflés par suite d'une prolifération de la partie immergée dans le milieu de culture. Cette prolifération était

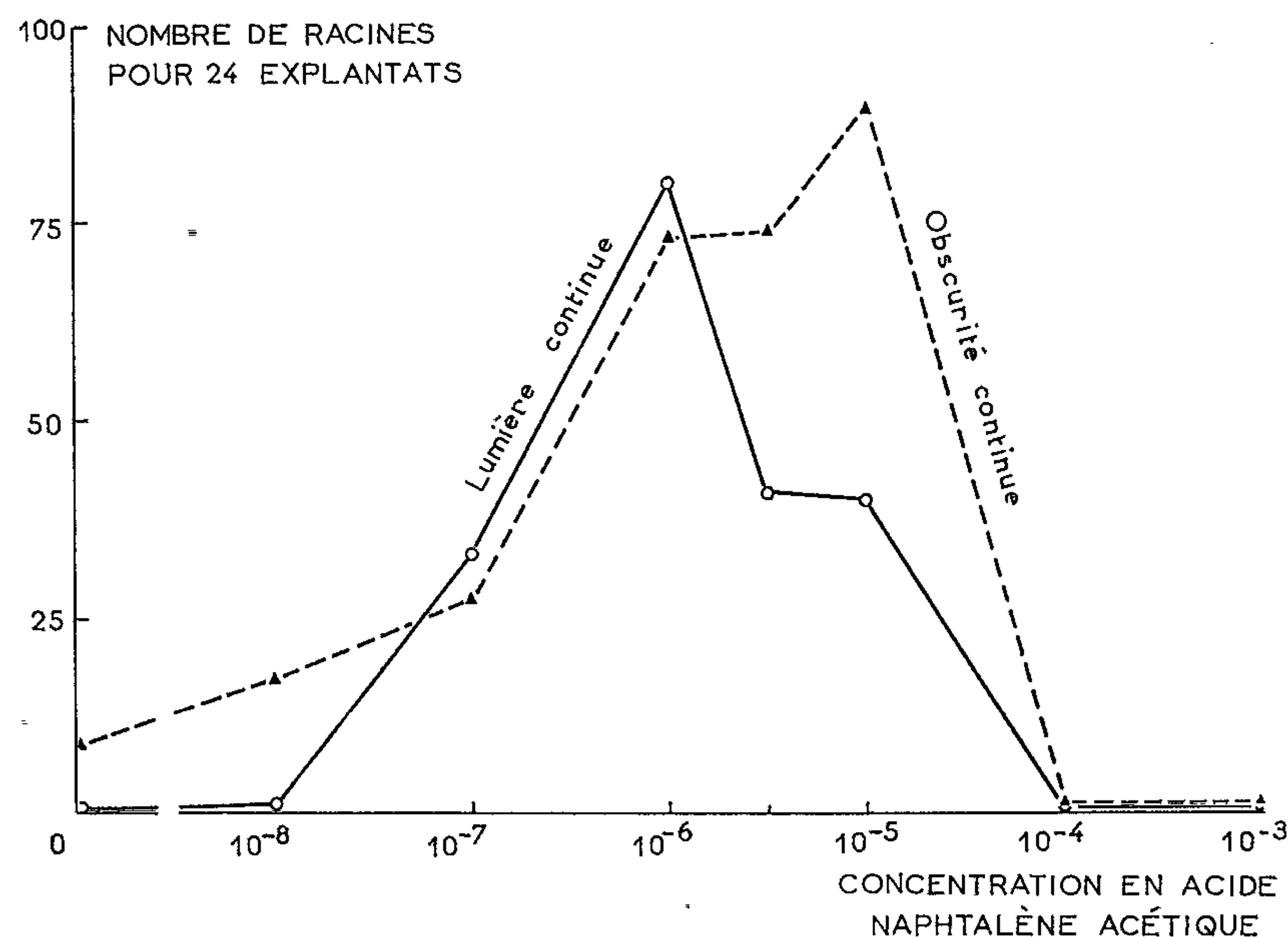


Fig. 1. — Néoformation de racines par 24 fragments d'épicotyles de *Pisum sativum* prélevés sur des plantules maintenues en obscurité continue et cultivés, soit à la lumière, soit à l'obscurité.
Mise en culture le 12 octobre 1965.
Dénombrement des racines après un mois de culture.

déjà visible lorsque le milieu ne contenait pas d'auxine, mais elle devenait plus importante avec des doses croissantes d'acide naphtalène acétique et passait par un maximum aux doses de 10^{-6} et de 10^{-5}.

Les entre-nœuds, prélevés sur les plantules maintenues en lumière continue, ont manifesté une prolifération plus faible. Elle était visible à partir de la dose de 10^{-8} pour les explantats cultivés à la lumière et 3.10^{-7} pour ceux cultivés à l'obscurité.

Dans les deux cas, la prolifération a nettement diminué à la dose de 10^{-4} où elle n'était plus visible qu'en dehors du milieu de culture et à 10^{-3} elle a complètement cessé.

b. Rhizogenèse. — Les fragments d'épicotyles de Pois ont en outre manifesté une rhizogenèse parfois intense. Le nombre des racines néoformées

a varié selon que les explantats provenaient de plantules cultivées à la lumière ou à l'obscurité continues et, selon que ces explantats avaient eux-mêmes été soumis à des conditions lumineuses différentes et enfin selon la dose d'auxine utilisée.

Les figures 1 et 2 résument les résultats concernant cette rhizogenèse. On peut voir que la lumière a exercé une action inhibitrice sur la rhizogenèse surtout si elle était fournie aux plantules, préalablement à l'isolement des explantats; les explantats se sont au contraire montrés peu sensibles à l'action inhibitrice de la lumière.

L'action de la lumière sur les phénomènes de rhizogenèse apparaît donc nuancée et complexe.

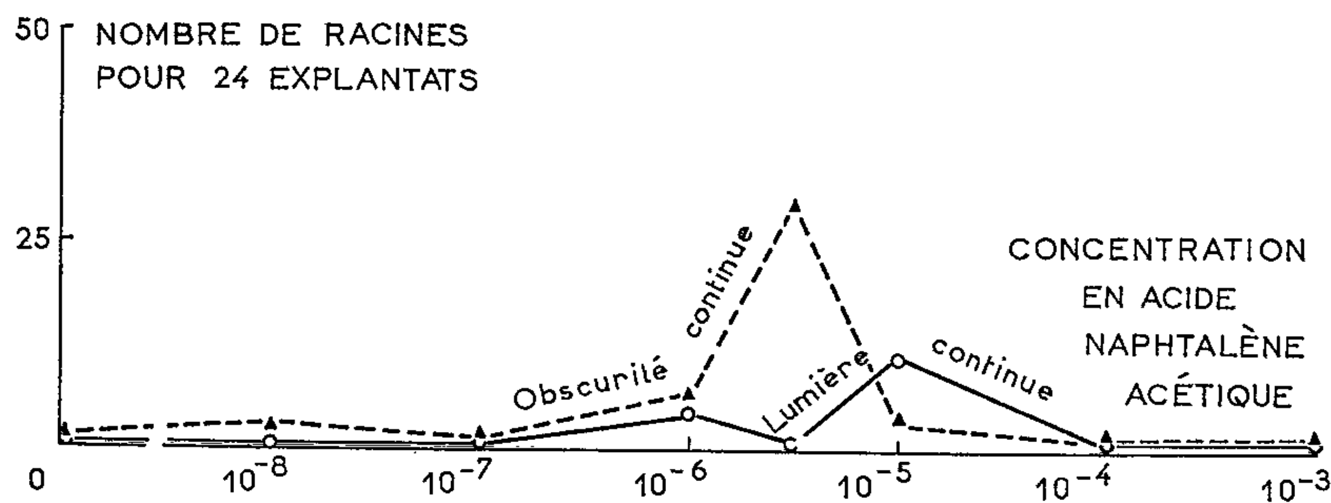


Fig. 2. — Néoformation de racines par 24 fragments d'épicotyles de *Pisum sativum* prélevés sur des plantules maintenues en lumière continue et cultivés, soit à la lumière, soit à l'obscurité.
Mise en culture le 12 octobre 1965.
Dénombrement des racines après un mois de culture.

En résumé, nous revenons après plus de 30 ans sur l'assertion de Bouillenne et Went (3) selon laquelle « la néoformation de racines est due (au moins) à un facteur synthétisé dans les feuilles et mis en réserve dans la graine ». Nous apportons aussi une confirmation à la conclusion du récent travail de Guillot (7).

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) R. Bouillenne et M. Bouillenne-Walrand, *Bull. Acad. roy. Belg.*, Cl. Sc., 33, 1947, p. 790-806.
(2) R. Bouillenne et M. Bouillenne-Walrand, *Ibid.*, 33, 1947, p. 870-884.
(3) R. Bouillenne et F. W. Went, *Ann. J. Bot. Buitenzorg*, 43, 1933, p. 35-202.
(4) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson et Cie, Paris, 1959, 863 pages.
(5) R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2791.
(6) R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1514.
(7) A. Guillot, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1077.
(8) G. Spanjesberg et R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 19.
(9) G. Spanjesberg et R. J. Gautheret, *Bull. Soc. bot. Fr.*, Mémoires, 110, 1963, p. 47-66.

(*Station de Biologie végétale, Armand de Richelieu, Cherré, Sarthe.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Présence d'une zone apicale de pectinisation dans les capsules hygrochasiques de* Ruellia lorentziana *Griseb.* (*Acanthacées*). Note (*) de M. Yves Sell, transmise par M. Louis Emberger.

Deux *Ruellia*, l'un xérochasique, l'autre hygrochasique, présentent au sommet de la capsule des masses cellulaires dont les membranes, lignifiées chez l'un, sont, chez l'autre, riches en substances pectiques. Le mécanisme xérochasique fonctionne à lui seul dans le premier cas, mais, dans le second cas, seulement après déchirure du sommet de la capsule, par suite d'un gonflement hydrique considérable des masses pectinisées.

Dans une première Note [1], nous avons pu montrer que, dans la famille des Acanthacées, toutes les espèces étudiées ont en commun un mécanisme fondamental xérochasique des valves de la capsule, écartement dû aux forces de désimbibition se développant dans les septums au cours de la maturation du fruit. Mais alors que certaines capsules s'ouvrent par le seul effet d'une dessiccation suffisamment poussée (xérochasie), d'autres exigent un apport local d'eau pour le déclenchement de leur ouverture (hygrochasie). La différence xérochasie-hygrochasie est imputable à la région apicale de la capsule (bec), mais l'interprétation de la propriété du bec d'hygrochasique n'avait pas encore été possible. L'étude de la structure anatomique et de la constitution chimique du bec d'une capsule hygrochasique (*Ruellia lorentziana* Griseb.) et d'une capsule xérochasique (*Ruellia hybrida* Pursh.) permet de saisir une différence à ce niveau.

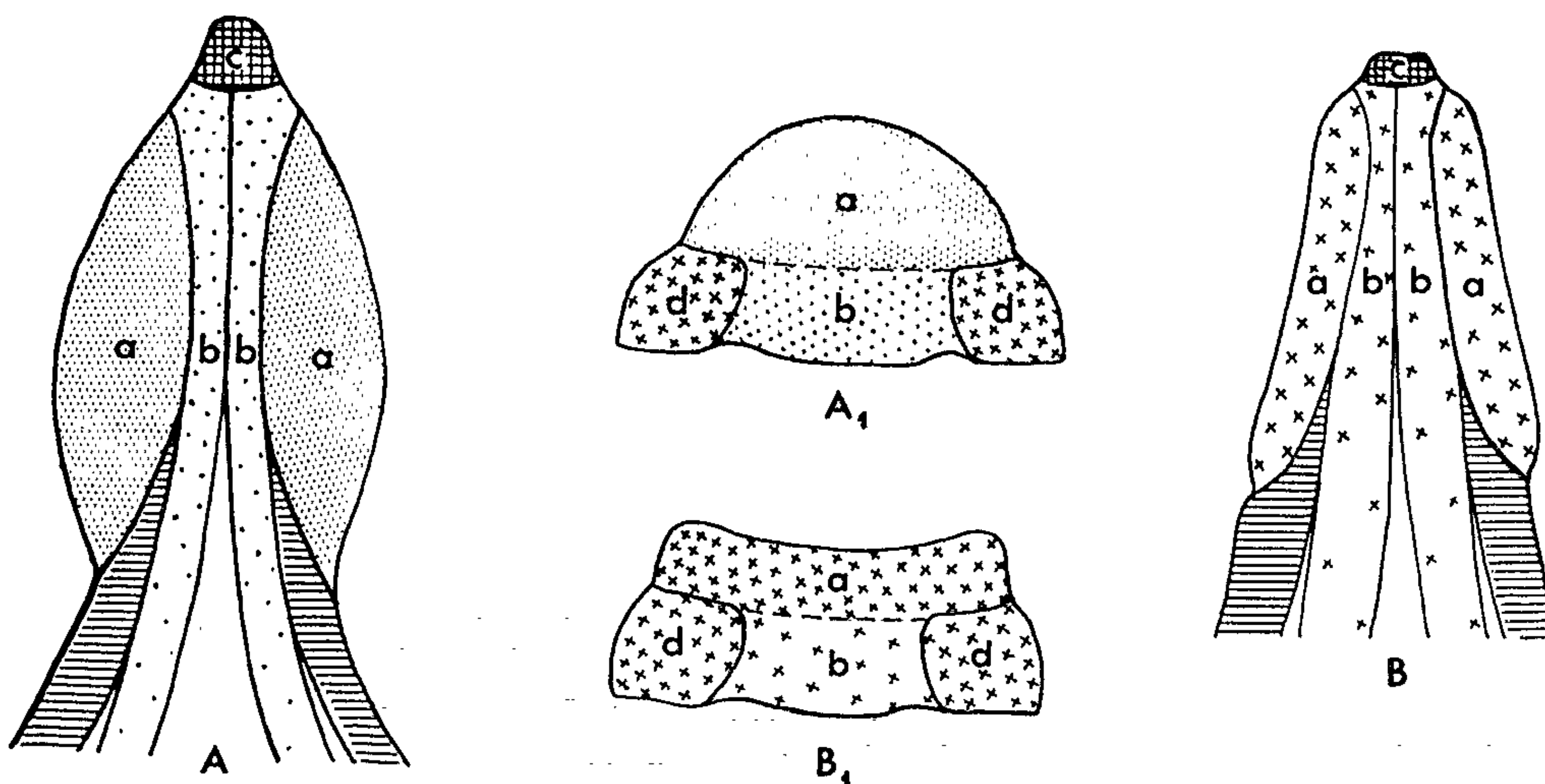
Morphologie et anatomie de la région du bec. — Chez *R. lorentziana*, on note la présence de deux tubercules blanchâtres, disposées symétriquement par rapport aux lignes de déhiscence. A ces tubercules, correspondent deux dépressions chez *R. hybrida*. L'étude anatomique montre une structure à peu près identique chez les deux espèces (*figure*) : une région de cellules disposées transversalement par rapport à l'allongement de la capsule (couche *a*), suivie d'une région de cellules disposées longitudinalement (couche *b*). Ces deux régions sont flanquées de couches de cellules allongées dans le sens de la capsule (couche *d*). L'ensemble du bec est coiffé par un groupe de cellules à peu près isodiamétriques (couche *c*).

Gonflement des membranes cellulaires de la couche *a*. — On repère 20 cellules de la couche *a* chez *R. lorentziana*, et l'on mesure l'épaisseur de leur membrane avant et après imbibition. L'épaisseur moyenne est respectivement 3,91 $\mu \pm 0{,}75$ [2] et 6,37 $\mu \pm 1{,}12$ [2], ce qui donne un gonflement de 62 %. Chez *R. hybrida*, l'épaisseur de ces membranes est en moyenne, pour 20 cellules, de 2,50 $\mu \pm 0{,}59$ [2] à sec et de 3,20 $\mu \pm 0{,}62$ [2] à l'état imbibé, d'où un gonflement de 28 %. Le gonflement considérable de *R. lorentziana*, par rapport à celui de *R. hybrida*, nous amène à envisager une différence de composition chimique

de ces membranes et à suspecter la présence de substances pectiques à ce niveau [*voir* Frey-Wyssling ([3])].

Méthodes de coloration. — Le *rouge de ruthénium* est indiqué par la plupart des auteurs comme colorant le plus caractéristique de ces substances pectiques. Toutefois, la seule application de ce colorant n'est guère satisfaisante pour distinguer, dans le bec des capsules de *Ruellia*, les membranes cellulaires purement cellulosiques des membranes pectinisées.

Mangin ([5]) utilise l'acétate basique de plomb avant d'appliquer le rouge de ruthénium. La coloration après action de cet acétate devient, en effet, plus intense au niveau de la membrane des cellules de la couche *a* du bec des capsules de *R. lorentziana*. Le même traitement, appliqué sur *R. hybrida*, ne donne pas cette coloration rouge intense.



Schémas de coupes longitudinales d'un bec de *R. lorentziana* (A) et de *R. hybrida* (B) et schémas de coupes transversales d'un demi-bec de *R. lorentziana* (A_1) et de *R. hybrida* (B_1).

Selon Johansen ([4]), le bleu de méthylène colore les substances pectiques en violet, la cellulose en bleu et la lignine en vert. L'utilisation de bleu de méthylène *aluné*, dans lequel l'alun joue le rôle de mordant, rend la coloration plus stable.

Nous avons soumis des coupes de bec de *R. lorentziana* et de *R. hybrida*, à la double coloration *bleu de méthylène aluné-rouge de ruthénium*. Chez la première espèce, la membrane des cellules de la couche *a* est fortement colorée en rouge (coloration des composés pectiques par le rouge de ruthénium), celle de la couche *b* en rose (coloration des composés cellulosiques par le rouge de ruthénium), alors que celle des cellules des couches *c* et *d* est colorée en vert (coloration de la lignine par le bleu de méthylène aluné). Chez la seconde espèce, seule la membrane des cellules de la couche *b* est colorée en rose; alors que celle des cellules des autres couches prend la coloration verte. La différence de constitution chimique des membranes

des cellules du bec apparaît donc nettement par cette double coloration. Cette méthode s'avère aussi probante sur du matériel classique (tige de Mauve, pétiole de Tilleul).

Action de l'acétate basique de plomb sur le mouvement. — Elle va confirmer le résultat. Si l'on suit l'idée qui avait guidé Mangin, quand il introduit dans la technique l'usage de l'acétate basique de plomb, on admettra que ce réactif produit le resserrement des molécules de substances pectiques, d'où une colorabilité accrue (Mangin disait « coagulation » des substances pectiques; Frey-Wyssling disait « précipitation »). On vérifie aisément la réversibilité de cette action : en effet, l'intensité de coloration décroît après lavage des coupes à l'eau. On admettra également que ce resserrement supprime l'aptitude au gonflement hydrique. Deux séries d'expériences sont significatives :

— le tégument de la graine du Lin trempé dans l'eau, diffuse abondamment des mucilages pectiques après gonflement considérable des cellules. Placé dans l'acétate basique de plomb, le tégument ne gonfle plus;

— des becs de *R. lorentziana* trempés dans des solutions d'acétate basique de plomb, dont la concentration est supérieure à 0,70 g pour 100 ml d'eau, ne réagissent plus, de sorte que les capsules restent fermées.

Dans les deux cas on vérifie la réversibilité du phénomène; car un lavage ultérieur provoque la diffusion de mucilages dans le premier cas et l'ouverture de la capsule dans le second. Dans les deux cas aussi, on a constaté que l'action de l'acétate *neutre* de plomb est semblable à celle de l'eau. On note ainsi l'importance de l'action mécanique des masses pectiques du bec de la capsule hygrochasique, quand leur contraction préalable n'a pas lieu.

En fait, on peut affirmer qu'il existe au niveau du bec de *R. lorentziana* une vaste zone de pectinisation (couche *a*); celle-ci ne se retrouve pas chez *R. hybrida,* où la plus grande partie du sommet est lignifiée. Cette lignification peut encore être mise en évidence par une solution alcoolique de phloroglucine en présence d'acide chlorhydrique concentré (coloration rouge).

Explication du mécanisme d'ouverture hygrochasique. — La déhiscence de la capsule hygrochasique est subordonnée à la déchirure de la pointe : la coupure ou la brûlure de la région *c* entraîne l'ouverture. Dans les conditions naturelles, cette déchirure le long des lignes de déhiscence lignifiées, est réalisée par gonflement des deux masses latérales blanchâtres aboutissant à la séparation violente des deux valves dans la région de la pointe. Des imbibitions localisées au niveau des différents tissus de cette région montrent en effet que le mouillage de ces masses seules provoque la déhiscence.

Le gonflement des deux zones actives a lieu par absorption d'eau, l'accès de l'eau ayant lieu rapidement et d'une manière préférentielle au niveau

des grandes surfaces bombées blanchâtres. Cet appel avide d'eau peut être mis en évidence par coloration préalable de l'eau, rinçage immédiat après ouverture de la capsule et observation des coupes pratiquées ensuite au niveau du bec.

On ne comprend pas bien encore pourquoi, chez ces capsules, l'extrémité résiste aux forces de désimbibition des septums, alors qu'elle ne résiste pas chez les capsules xérochasiques, où le tissu apical ne présente pas une différence de volume notable. Le mécanisme hygrochasique semble suppléer à une xérochasie fondamentale d'énergie insuffisante.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 349.

(2) Écarts-types.

(3) A. FREY-WYSSLING, *Die pflanzliche Zellwand*, 1959, p. 294-295.

(4) D. A. JOHANSEN, *Plant microtechnique*, 1940, p. 200-201.

(5) L. MANGIN, *J. Botanique*, 6, 1892, p. 244.

(*Institut de Botanique de Strasbourg,*
7, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.)

ÉCONOMIE RURALE. — *Le chrome, oligoélément dynamique pour les végétaux supérieurs.* Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Roger Gautheret.

A doses très faibles, de l'ordre de celles que certains engrais peuvent apporter, le chrome se révèle actif sur les végétaux supérieurs.

Malgré quelques recherches [1] on ne savait pas encore si le chrome était un oligoélément dynamique pour les végétaux supérieurs. La première étape de cette recherche : le problème des quantités de chrome existant dans les terres arables, et éventuellement utilisables par les végétaux cultivés avait été étudié par l'un de nous [2], les teneurs trouvées sont analogues à celles qu'on observe pour le molybdène. D'autre part, le chrome se trouve normalement chez les végétaux à des concentrations environ 5 à 10 fois plus faibles que celles du molybdène [3]. En admettant que le chrome soit utile, il fallait donc trouver des terrains très pauvres en ce métal pour pouvoir mettre en évidence une éventuelle déficience. Nos premières recherches ont porté sur trois terrains dont les teneurs sont faibles ou moyenne (Juvisy) et quatre plantes

Communes.	Chrome extractible (mg/kg) à pH 7 par		pH aqueux du sol
	acétate d'am. *n*.	EDTA.	
I. Biches (Nièvre)	0,051	2,23	7,2
II. » »	0,092	0,41	7,3
Juvisy (Essonne)	0,162	1,49	7,6

Les engrais pouvant renfermer des quantités déjà importantes de chrome (250 mg/kg par exemple pour un échantillon d'engrais phosphaté que nous avons analysé), nous avons utilisé des sels purs pour les engrais de base N, P, K, S, complétés suivant les analyses et les besoins présumés par du sulfate d'ammonium, de manganèse, du molybdate d'ammonium, du borate de sodium, de façon à éviter dans la mesure du possible l'influence d'autres facteurs pouvant limiter la croissance. Le chrome a été mis sous forme d'alun (9,6 % de chrome).

Voici brièvement résumés les résultats :

1° *Juvisy.* — Lots de 7,2 m² chacun : Oignons (*Allium Cepa*) de Mulhouse repiqués. Toxicité pour toutes les doses. La courbe calculée de rendement [4] indique un optimum pour environ moins 20 g de chrome par hectare. En fait toute la courbe expérimentale étant dans la zone toxique, le calcul des coefficients reste imprécis.

La toxicité est assez forte : avec 180 g de chrome par hectare, baisse de rendement de 50 % par rapport aux témoins (25,1 t/h).

2° *Biches I.* — Lots de 4,5 m² chacun : Radis (*Raphanus sativus*) violet de Gournay (Vilmorin) sur terrain ayant reçu du fumier. Optimum pour environ 10 g par hectare avec une augmentation de rendement assez faible d'environ 7 %. Avec 100 g de chrome par hectare baisse de rendement de 27 % par rapport aux témoins (24,4 t/h).

3° *Biches I.* — Lots de 9 m² chacun : Betterave (*Beta vulgaris*) fourragère. Optimum pour environ 15 g de chrome par hectare avec une augmentation de 20,5 % sur le témoin (22,8 t/h). Pour 100 g de chrome par hectare baisse de 20 % de rendement (dose maximale étudiée).

4° *Biches II.* — Lots de 4,5 m² : Carotte (*Daucus carota*) longue rouge de Saint-Valérie. Ici l'effet du chrome est très important. Optimum pour environ 100 g de chrome par hectare avec une augmentation de 44,5 % par rapport au témoin (27,8 t/h) et toxicité assez faible puisque c'est seulement pour 350 g de chrome par hectare que le rendement est le même que celui du témoin.

L'influence du chrome sur la qualité est assez forte :

Chrome ajouté (kg/h)........	0	0,05	0,1	0,2	0,4
Rendement relatif............	100	117,9	144,3	121,4	94,2
Sucres réducteurs (en glucose) (g/kg sec).................	59	53,6	48,8	38,5	48,6
Sucres non réducteurs (en saccharose) (g/kg sec)........	24	30,8	32,6	44,0	13,0
Carotène (g/kg sec)..........	17,9	18,2	20,2	24,55	13,3

En conclusion, l'ensemble des résultats permet de penser que le chrome intervient dans certains systèmes enzymatiques, soit en étant métal constitutif, soit en agissant par effet compétitif antagoniste. De toute façon ces expériences apportent la preuve de son action à doses très faibles. Doses qui peuvent être apportées par certains engrais et expliquer certaines anomalies observées dans les rendements.

(1) S. GERICKE, *Bodenk. u. Planzener.*, 33, 1943, p. 114; R. H. DASTUR et KANWAR SINGH, *Indian Cotton Growing. Rev.*, 7, 1953, p. 57; V. M. VOLYNSKAYA, *Udobrenia i Urozhai*, 3, 1958, p. 35; O. K. DOBROLYUBSKII, *Biokhimiya*, 24, 1959, p. 675.
(2) D. BERTRAND et Mlle Cath. VINCHON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1280.
(3) L. DE SAINT-RAT, *VIIe Congrès Agr. Ag.*, Paris, 2, 1948, p. 161.
(4) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2810.

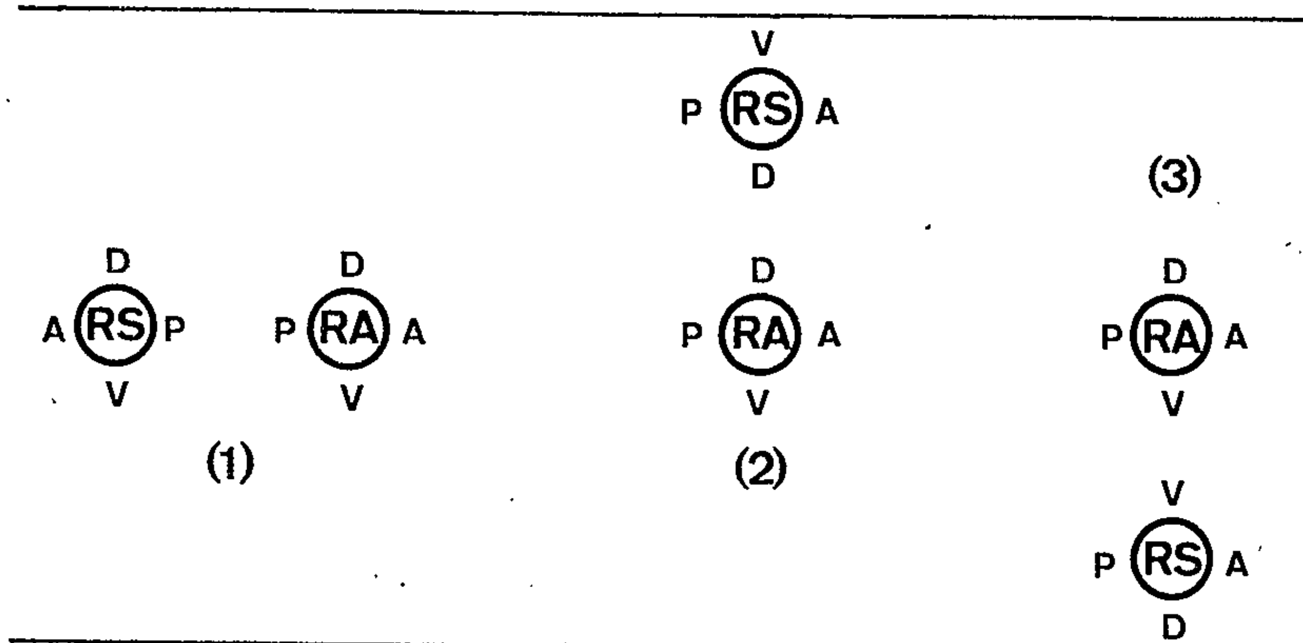
(*Chimie biologique, Institut Pasteur,*
28, *rue du Docteur-Roux, Paris,* 15e.)

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Induction expérimentale d'une morphogenèse accompagnant ou non la régénération de la patte de* Carausius morosus *Br.* Note (*) de M. **André Bart**, présentée par M. Étienne Wolff.

Un centre de morphogenèse pouvant engendrer une patte, du trochanter à l'onychium, est induit par la greffe, à l'apex d'une face de la hanche, d'un fragment prélevé au même niveau sur la face opposée. Cette morphogenèse peut se produire en l'absence de la régénération consécutive à une autotomie.

Dans une Note précédente ([2]), nous avons émis une hypothèse relative à l'origine des régénérats supplémentaires dans les schistomélies obtenues expérimentalement au cours de la régénération au niveau du trochanter; la mise en contact des tissus de deux faces normalement opposées (antérieure-postérieure; interne-externe) déterminerait l'apparition d'un régénérat supplémentaire. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons été amené à procéder à des greffes de fragments de hanche sur les faces opposées à leur lieu d'origine.

Mode opératoire. — Un fragment apical d'une face de hanche, prélevé chez un individu, est placé, du côté opposé, dans une fenêtre de dimensions légèrement inférieures découpée dans la hanche correspondante d'un autre animal. Donneur et porte-greffe sont au même stade du développement



Orientation des régénérats d'une schistomélie d'origine expérimentale.
Profil droit, vue schématique.
1, greffon antérieur sur face postérieure;
2. greffon interne sur face externe; 3, greffon externe sur face interne.
R. A. : régénérat axial; R. S. : régénérat supplémentaire; A : face antérieure;
D : face dorsale (= externe); P : face postérieure; V : face ventrale (= interne).

(1er ou 2e jour du 2e stade larvaire). Le greffon comporte de l'hypoderme, des fragments musculaires, mais aucun tronçon trachéen important. Au cours de l'opération, ni le nerf, ni la trachée axiaux ne sont lésés. Cette opération a été pratiquée sur des pattes porte-greffe entières ou sur des pattes subissant l'autotomie immédiatement après.

Trois séries opératoires principales ont été réalisées :

1[re] série : greffon de face antérieure sur une face postérieure (*pl.* 1);

2[e] série : greffon de face interne (= ventrale) sur une face externe (= dorsale);

3[e] série : greffon de face externe sur une face interne.

Deux types d'expériences-témoins ont été entreprises :

1° Un volet est découpé à l'apex de la hanche, puis enfoncé dans son cadre d'origine en conservant l'orientation;

2° Homogreffe d'un greffon placé en position homologue sur une patte correspondante; cette série est destinée à éprouver l'action possible de l'homogreffe.

RÉSULTATS. — Nous envisagerons successivement les résultats observés après une autotomie, puis en son absence. Nous n'exposerons cependant que les données numériques relatives à la première série, les autres lui étant comparables.

1. *Cas des pattes subissant l'autotomie.* — *a. Apparition des régénérats supplémentaires :* Après prise de la greffe, à la première mue post-opératoire, le moignon coxal opéré a engendré un régénérat bien différencié d'orientation normale. Du côté opéré, on observe régulièrement, à l'apex du greffon, ou à un niveau quelconque le long du régénérat axial une plage ou une légère saillie blanchâtres, ayant l'aspect d'un tissu dédifférencié.

Au cours du deuxième intermue post-opératoire, le régénérat axial s'accroît; un régénérat supplémentaire s'édifie à partir du territoire d'aspect dédifférencié. Cette néoformation comprend généralement tous les articles distaux par rapport à sa base d'insertion; lorsqu'elle s'individualise à l'apex de la hanche, elle comprend tous les articles, du trochanter à l'onychium.

La présence d'un régénérat supplémentaire a été observée dans 19 cas sur 20 (tableau). Au contraire, chez les témoins, dans la majorité des cas, nous n'avons pas observé de formations supplémentaires. Quand il en existe, elles sont peu importantes et s'insèrent sur le tibia ou le tarse. Dans un seul cas sur 37 nous avons assisté à la formation d'un régénérat supplémentaire bien développé.

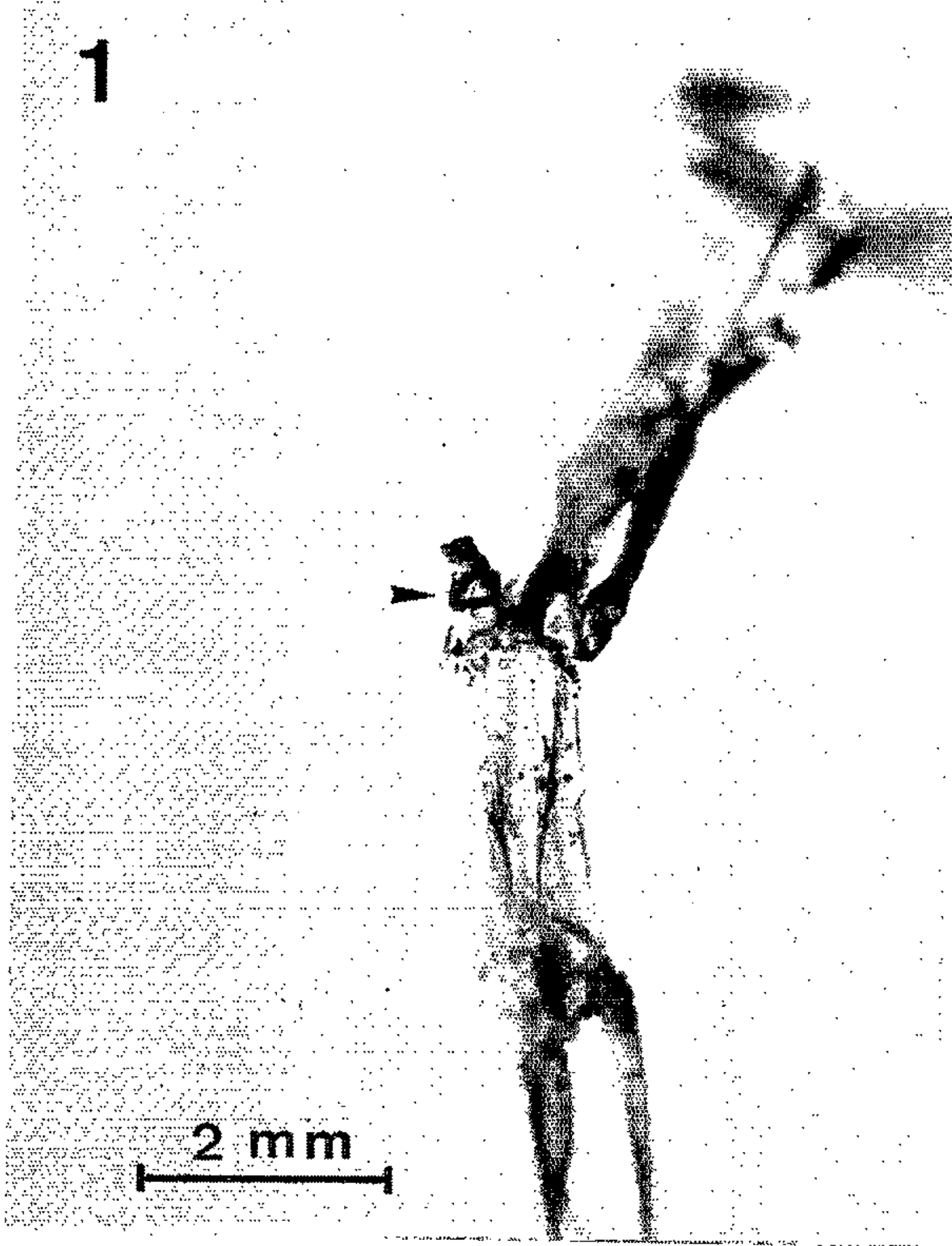
EXPLICATION DE LA PLANCHE.

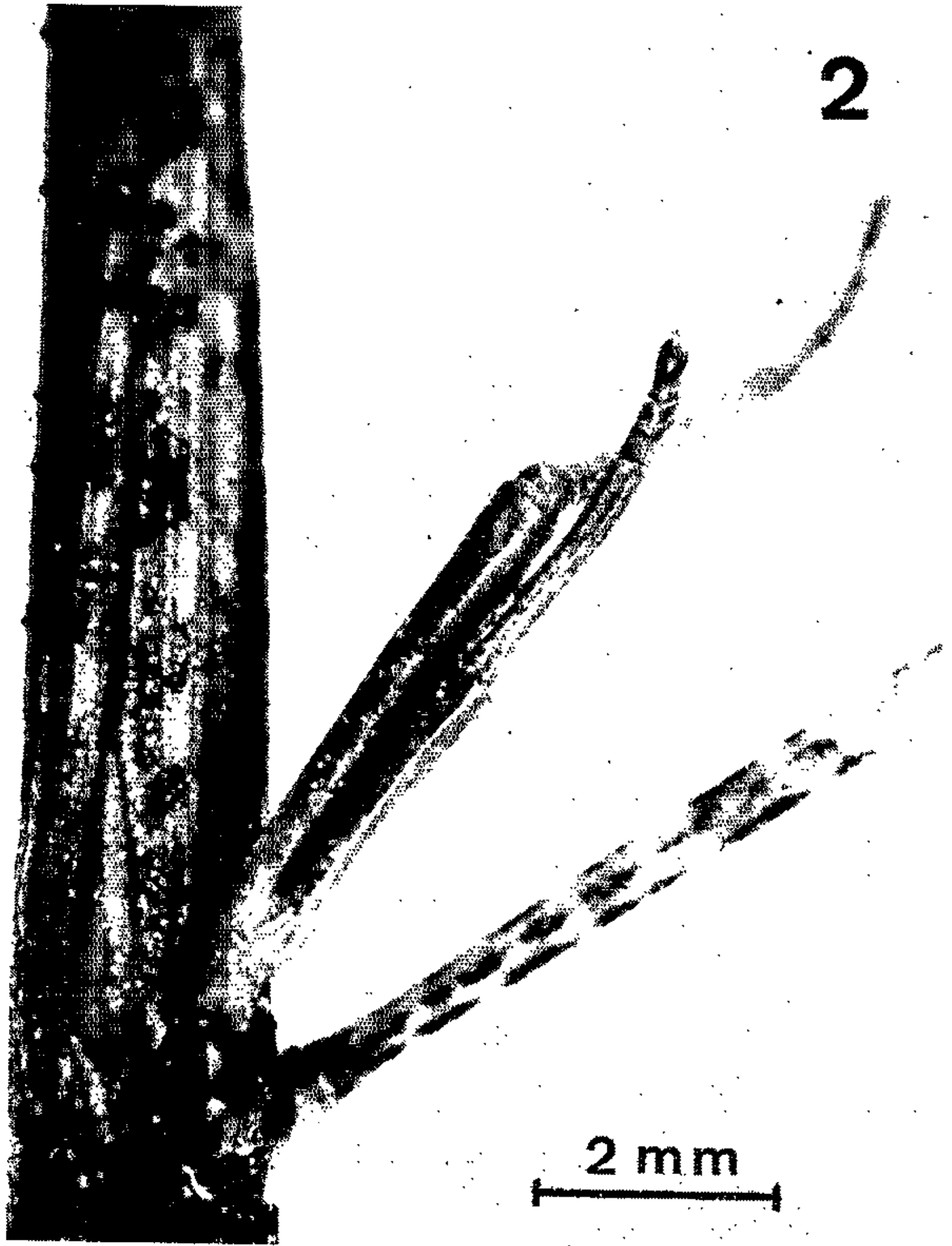
Fig. 1. — Greffon antérieur sur face postérieure de hanche + autotomie; exuvie de la première mue post-opératoire.

Fig. 2. — Même animal : schistomélie après la troisième mue post-opératoire.

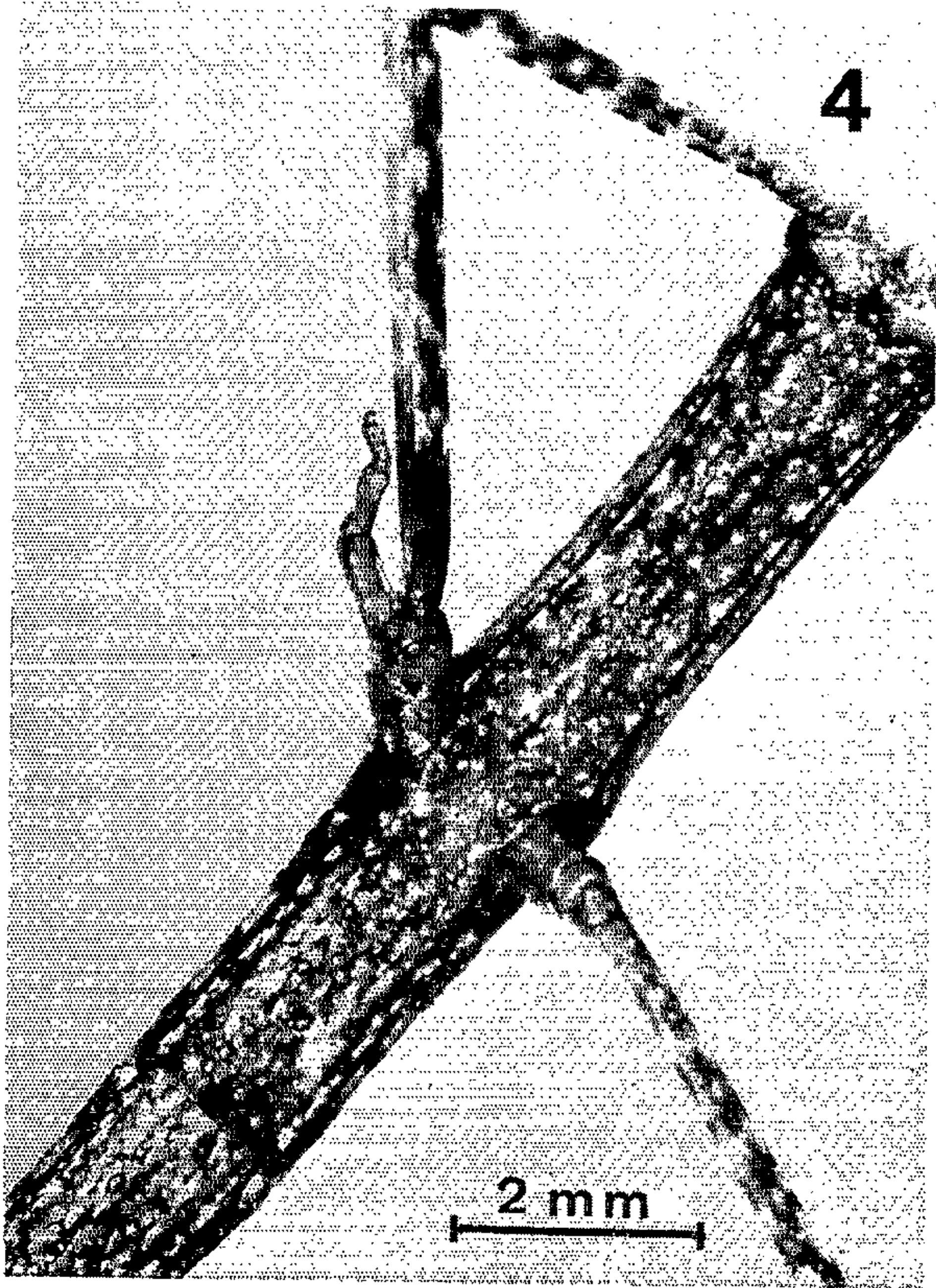
Fig. 3. — Cas d'un greffon interne placé en position externe + autotomie : schistomélie après la troisième mue post-opératoire.

Fig. 4. — Greffon antérieur sur face postérieure de la hanche d'une patte entière; résultat après la deuxième mue post-opératoire.


1
2 mm


2
2 mm


3
2 mm


4
2 mm

b. Orientation du régénérat supplémentaire : Dans la première série, le plan externe-interne (= dorso-ventral) du régénérat est parallèle à celui du régénérat axial, mais les faces antérieures et postérieures sont inversées (*fig.* 1, *pl.* 2).

Dans les deuxième (greffon interne sur face externe) et troisième séries, (greffon externe sur face interne) il a une orientation dorso-ventrale inverse de celle du régénérat normal : les faces externes (2e série) ou internes (3e série) des deux régénérats sont en regard (*fig.* 2, *pl.* 3; *fig.* 3).

Ces résultats concordent avec nos résultats antérieurs.

Influence de l'hétérogénéité tissulaire sur le déterminisme de la schistomélie.

Opération.	Nombre de cas.	Régénérat normal unique.	Régénérat supplémentaire.	Niveau d'individualisation du régénérat supplémentaire. Trochanter.	Fémur.	Tibia ou tarse.
Greffon antérieur, position postérieure...	20	1	19	6	6	7
Témoins (1)........................	18	15	3	0	0	3
Témoins (2 : homog.)................	19	16	3	1	1	3

2. *Cas des pattes ne subissant pas l'autotomie.* — Dans les séries témoins, aucun cas de morphogenèse supplémentaire n'a été enregistré. Dans le cas de greffon placé en position hétérologue, on assiste à la formation d'une deuxième patte qui s'isole plus ou moins de la patte porte-greffe (*pl.* 4). Ces néoformations sont moins fréquentes qu'après autotomie : dans la première série, sur 34 opérés, 12 ont présenté une néoformation supplémentaire. La patte porte-greffe a généralement une croissance normale et conserve sa mobilité.

Discussion. — La création, à l'apex de la hanche, d'un centre hétérogène où les tissus de faces opposées entrent en contact est capable d'assurer la naissance d'un centre de morphogenèse. Ce dernier peut apparaître en dehors de toute régénération survenant au niveau du trochanter; au cours des intermues suivants, il édifie les articles distaux à sa base d'insertion.

Quant à la nature du tissu responsable de la différenciation des faces opposées, ces expériences ne permettent pas de conclure avec certitude, les greffons comprenant de l'hypoderme et du muscle. Néanmoins, la capacité d'autodifférenciation de l'hypoderme (3, 4, 1) et son rôle organisateur dans la morphogenèse embryonnaire nous incitent à le considérer comme l'élément le plus actif. D'autres expériences et des observations histologiques, en cours, nous permettront d'apporter plus de précision à ce sujet. Les rares cas où les témoins ont montré une morphogenèse supplémentaire relèveraient peut-être, par ailleurs, de l'intervention d'un autre facteur.

D'après ces résultats, considérant la régénération consécutive à une autotomie, nous pouvons émettre l'hypothèse que le centre de morphogenèse est induit par le contact entre les tissus de faces opposées.

Une hétérogénéité tissulaire semblable préside peut-être à l'organogenèse des appendices au cours du développement embryonnaire.

Des recherches sont en cours sur ces différents sujets.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) N. Alleaume, *P. V. Soc. Sc. phys. nat.*, Bordeaux, 1962-1963, p. 58-62.
(2) A. Bart, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1901.
(3) E. Bock, *Arch. f. Entw. Mech.*, 141, 1942, p. 159-247.
(4) A. Haget, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1788.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Lille, 23, rue Gosselet, Lille, Nord.*)

ENTOMOLOGIE. — *Étude de la cohérence entre les nervations longitudinale et transversale de l'aile antérieure de l'Abeille domestique* (A. mellifica *L.*). Note (*) de M. **Jean Louis**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Mise en évidence d'une synchronisation fonctionnelle entre les éléments multiples qui composent l'armature de soutien de la membrane de l'aile antérieure chez *A. mellifica* L.

Dans une Note précédente ([2]) nous avons établi :

1° l'existence d'un schéma théorique de nervation commun aux Abeilles domestiques et aux espèces qui leur sont étroitement apparentées;

2° le fait que l'action de soutien de certaines nervures transversales s'étend au-delà de leur présence réelle.

En fait, dans les conditions où nous nous sommes placé antérieurement, nous pensons pouvoir généraliser à toutes les nervures, l'action de soutien de leur partie virtuelle en tenant compte de l'épaisseur propre de chaque nervure comme surface compensatrice de la variation individuelle (les aires correspondant aux zones soutenues par HI, QU et YV ont été hachurées). L'ensemble des observations sera reporté ci-dessous sur l'aile antérieure droite d'un mâle d'*Apis mellifica ligustica* Spin., appartenant à une population d'origine italienne. Après l'étude séparée des éléments composant les ensembles longitudinaux et transversaux de la nervation, les bases de leurs relations réciproques seront précisées.

1. *Observations.* — Le réseau longitudinal est essentiellement composé des ensembles suivants :

M′ WXY (axe M′ Y); MNOSTV (axe MS); KP (axe KP); IQU (axe QU); I′ R′ (axe I′ R′), zone sclérotisée de coaptation.

Les cinq axes ainsi définis sont très sensiblement parallèles entre eux ainsi qu'on peut l'observer sur la figure. Toutefois, chez l'Abeille française (*A. m. mellifica* L.) W′ F fait un angle plus ouvert avec M′ Y ce qui provoque en partie le déplacement de la perpendiculaire YU et l'apparition d'une translation discoïdale négative ([1]).

Ainsi que nous l'avons précisé précédemment ([2]) le réseau transversal comprend M′ MKHI, axe MK; PtN PQR, axe PR; W′ WXS axe XS (virtuel chez *Meliponula boccandei*, non réalisé chez les Apidés inférieurs).

A ces trois axes qui convergent toujours avec une très grande précision, sur le bord de l'aile, dans la région de la césure ptérostigmal, il convient d'ajouter quatre nervures isolées WN, OP, YV, TU.

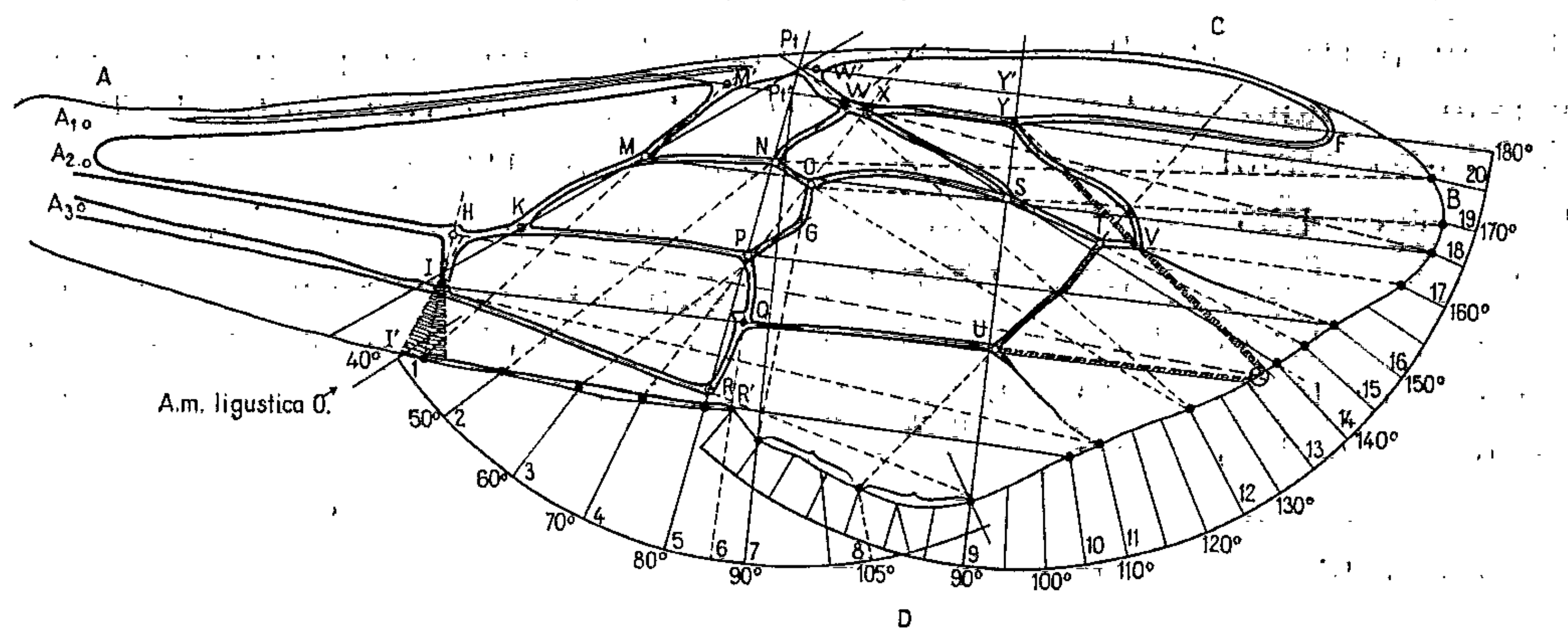
On voit que certains axes transversaux convergent sur le bord de l'aile, avec le prolongement d'éléments longitudinaux. Tel est le cas notamment pour M′ M et HI (point n° 1); A_3 I et U* (11) (Le signe U* signifie portion évanescente de nervure prenant son origine en U; il est suivi du numéro

d'ordre de son point d'aboutissement sur la marge alaire); NO et W' W (12); QU, A_2H et YV (13); KP et V* (16); MS et WX (18); MN et M' Y (20).

Ces points de convergence correspondent vraisemblablement à des zones virtuelles de soutien assez bien réparties sur le lobe apical de l'aile.

D'autre part, les prolongements d'autres axes WN (2); OP (3); GP (4); PR (5); PQ (6); OG (7); TU (8); IR (9); I' R' (10); XS (14); ST (15); TV (17); OS (19) atteignent la marge alaire en des points précis. Il est très remarquable que ces derniers s'intercalent entre les précédents. Tout se passe comme *si la surface alaire était découpée virtuellement en secteurs de sustentation sensiblement équivalents.*

2. *Interprétation.* — Supposant l'existence de deux éventails théoriques, l'un ayant son centre en P*t*, l'autre en Y', nous avons été tenté d'estimer la meilleure coïncidence du prolongement de toutes ces nervures avec les divisions d'un rapporteur. Il est plus naturel pour tenir compte à la fois



de la nervation longitudinale et de la nervation transversale de remplacer P*t* par P*t*' situé à l'intersection de l'axe longitudinal M' Y et de l'axe transversal P*t* R.

1° Les points numérotés 1, 2, 3, 4 et 5 ont une répartition régulière sur la nervure de coaptation.

2° Les deux éventails se recouvrent entre les points 6 et 9. On remarque que le point 8, se situe à la cote 105° du premier système et que ce point est situé à 15° des points 7 et 9, c'est-à-dire au milieu d'une zone non seulement dépourvue de nervures réelles, mais aussi de nervures virtuelles. Le rôle de soutien de TU nous apparaît dès lors indiscutable ainsi que celui des autres axes construits suivant le même procédé.

3° Au-delà du point R', à l'exception du point 13, la distribution s'effectue de 5 en 5°. On note que les points 10 et 11 sont également à 15° des points 9 et 12 et que seules les régions situées entre les points 12,

13 et 16, 17 rompent la régularité de cette répartition mais que la distribution de 10 en 10° reste toutefois respectée.

3. *Discussion et conclusion.* — Il semble désormais certain que les axes obtenus à partir de HI, WN, OP, TU dont l'effet de tension s'étend comme pour les autres axes jusque sur les bords de la membrane alaire constituent un système cohérent de coaptation entre l'aile antérieure et l'aile postérieure. *Cette coaptation ne serait donc plus le fait, comme on le croyait jusqu'alors, des seuls crochets alaires.*

Par ailleurs, on peut considérer également comme acquis :

1° que l'Abeille domestique a répondu avec une précision exceptionnelle à la pression sélective de facteurs d'origine vraisemblablement mécanique;

2° que la méthode utilisée ci-dessus peut être étendue efficacement à l'étude de l'évolution de la morphologie alaire chez les Hyménoptères;

3° que le principe de sustentation virtuel de la membrane peut être généralisé à toutes les nervures et que du point de vue fonctionnel l'existence d'une telle sustentation virtuelle conduit à un allégement sans altérer la résistance alaire;

4° que le plus petit élément de nervure intervient en très étroite cohésion avec l'ensemble de la nervation.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) J. Louis, *Ann. de l'Ab.*, 6 (4), 1963, p. 303-320.

(2) J. Louis, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2387.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S., Groupe des Laboratoires*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

ENTOMOLOGIE. — *Élevage en France, de* Glossina morsitans morsitans *West. et* Gl. tachinoides *West.* Note (*) de MM. **Jacques Itard** et **Lionel Maillot**, présentée par M. Clément Bressou.

Des élevages de *Glossina morsitans morsitans* et *Glossina tachinoides*, à partir de pupes reçues d'Afrique, ont été entrepris au Laboratoire de l'I. E. M. V. T., à Maisons-Alfort. Les conditions de température et d'humidité établies ont permis un accroissement des effectifs et un taux de reproduction satisfaisant.

Roubaud ([1]), en 1913, réalisa pour la première fois, à Paris, un élevage de *Glossina morsitans submorsitans* à partir de pupes provenant du Sénégal. Les effectifs restèrent stationnaires pendant trois ans et l'élevage s'éteignit de lui-même.

Rodhain et Van Hoof ([2]), à Anvers, en 1934 et en 1939; Mellanby et Mellanby ([3]), à Londres, en 1936, ne purent maintenir des élevages de *Gl. palpalis* au-delà de la 4e et 6e génération. Geigy ([4]), à Bâle, parvint à maintenir et à multiplier, pendant cinq ans et demi, une souche issue de *Gl. palpalis*, adultes importés de Brazzaville.

Azevedo et Pinhao ([5]), en 1959, à Lisbonne, ont obtenu, à partir de 43 *Gl. morsitans* issues de pupes importées de Mozambique, un élevage qui resta stationnaire jusqu'à fin 1963. L'amélioration des techniques d'élevage leur a permis alors d'accroître les effectifs : 1000 individus fin 1964.

Nous exposons les premiers résultats d'un élevage de *Gl. morsitans morsitans* West., et de *Gl. tachinoides* West. créé à l'I.E.M.V.T., à partir de pupes importées, par avion, du Tanganyika, de Rhodésie et du Tchad.

1. Origine des élevages (tableau I).

Tableau I.

Espèce.	Origine.	Date de la récolte des pupes.	Nombre de pupes reçues.	Éclosions. ♂.	♀.
Gl. morsitans	Tanganyika	23-24 juillet 1964	326	135	116
» »	Rhodésie	15 janvier.-2 février 1965	126	18	25
» »	»	Juillet 1965	984	202	201
» *tachinoides*	Tchad	Avril 1965	124	36	31

2. Conditions d'élevage. — Les conditions de température et d'humidité optimales ont été fixées après un certain nombre de tâtonnements. Actuellement, la température est maintenue à 24-25°C dans deux salles d'élevage. L'humidité relative à 80-85 % dans la salle où sont gardées les pupes et les mouches âgées de 1 à 10 jours; à 65-70 % dans celle où sont les femelles fécondées et les mâles de plus de 10 jours.

Les adultes sont placés dans des cages Roubaud : 20 individus au plus par cage.

Les mouches sont isolées, dès l'éclosion, suivant le sexe, l'espèce et la génération. Les femelles ne sont pas accouplées avant l'âge de 3 jours et les mâles avant l'âge de 7 jours. Les mâles et les femelles sont séparés après la période d'accouplement, qui dure de 3 à 4 jours, et placés dans la salle la moins humide.

Les pupes récoltées sont mises dans des tubes de Borrel dont le fond est garni de sable sec. La pupaison a lieu dans la salle la plus humide. Les taux d'éclosions obtenus varient, suivant l'espèce, de 79,3 à 93,4 %.

Les mouches sont nourries chaque matin sur des cobayes dont la contention est assurée par des appareils de Jacquemin ([6]) simplifiés.

3. Résultats. — Les résultats obtenus avec les trois souches sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II.

Générations.	Nombre de ♂.	Nombre de ♀.	Nombre de ♀ de plus de 10 jours.	Nombre de pupes.	Pupes par ♀ de plus de 10 jours.	Longévité des ♀♀, en jours. Moyennes	Longévité des ♀♀, en jours. Maximales.	% de pupes écloses.	Durée de la pupaison. ♂.	Durée de la pupaison. ♀.
				A. — Glossina morsitans, souche du Tanganyika.						
1...	71	77	59	84	1,4	57,4	144	90,4	–	–
2...	39	91	43	116	2,6	51,6	117	93,1	32,2	29,7
3...	54		41	124	3	62,5	152	93,4	30,5	28,7
4...	58	56	53	228	4,3	65,6	170	91	31,9	29,4
5...	108	97	–	–	–	–	–	–	31,6	28,9
				B. — Glossina morsitans, souche de Rhodésie.						
1...	18	25	14	40	2,8	34,3	149	82,5	–	–
2...	16	17	–	–	–	–	–	–	30,9	28,3
				C. — Glossina Tachinoides.						
1...	36	31	22	130	5,9	49,3	110	87,7	–	–
2...	49	65	46	123	2,6	29,4	63	79,3	29,5	27,8
3...	38	59	–	–	–	–	–	–	31	28,8

A. *Glossina morsitans*, souche du Tanganyika. — Les 326 pupes reçues le 10 août 1964 donnèrent naissance à 251 adultes, dont 148 vécurent plus de 3 jours. Parmi les pupes non écloses, 4 étaient parasitées par des *Thyridanthrax* sp.

A la 8e génération, l'effectif total, qui a augmenté régulièrement, est de 134 ♂ et 155 ♀.

La progression a été la suivante :

25 novembre 1964 (91e jour) : 31 ♂ et 32 ♀ ;
22 février 1965 (180e ») : 53 ♂ et 41 ♀ ;
23 mars 1965 (270e ») : 56 ♂ et 45 ♀ ;
20 septembre 1965 (380e ») : 119 ♂ et 126 ♀.

B. *Glossina morsitans*, souche de Rhodésie. — Sur les 126 pupes, reçues le 8 février 1965, 122 pupes conservées donnèrent 43 mouches, soit 35,24 %,

taux faible imputable vraisemblablement aux conditions peu favorables de l'expédition : 46 pupes, sur les 79 non écloses, étaient âgées de 20 à 27 jours. Trois pupes étaient parasitées par *Mutilla glossinæ*.

Les 984 pupes reçues le 21 juillet 1965 donnèrent 403 mouches, soit 40,9 %. Des 581 pupes non écloses, 16 étaient parasitées par *Thyridanthrax sp.* et 23 par *Mutilla glossinæ*.

Des 403 adultes éclos, 230 (103 ♂ et 127 ♀) vécurent plus de 3 jours. Les femelles avaient donné, fin septembre 1965, 419 pupes, dont les premiers adultes ont éclos début septembre (taux d'éclosion, pour 288 pupes : 93 %). Cette population se développe normalement.

C. *Glossina tachinoides.* — Parmi les 124 pupes reçues en avril 1964, 67 donnèrent des adultes, soit un taux d'éclosion de 54 %. Parmi les 57 pupes non écloses, 15 étaient parasitées par *Thyridanthrax argentifrons*. Cette souche, qui en est à la 4e génération, se développe cependant moins bien que les souches de *Gl. morsitans*.

4. Conclusions. — Les résultats exposés ci-dessus permettent de conclure que, les conditions de température étant identiques, les pupes et les mouches jeunes ont besoin d'une humidité plus élevée que les mouches âgées. Les humidités nécessaires à *Gl. tachinoides* semblent être plus élevées que celles convenant à *Gl. morsitans*.

L'époque de récolte et le mode d'expédition des pupes paraissent, en outre, avoir une influence sur l'évolution ultérieure de la descendance.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) E. Roubaud, *Bull. Soc. path. exot.*, 10, 1917, p. 629-640.
(2) J. Rodhain et M. T. Van Hoof, *Ann. Soc. belge Méd. trop.*, 24, 1944, p. 54-57.
(3) M. Mellanby et K. Mellanby, *Proc. R. Ent. Soc. Lond.*, (A), 12, 1937, p. 1-3.
(4) R. Geigy, *Acta trop.*, 6, 1948, p. 201-218.
(5) J. Fraga de Azevedo et R. da Costa Pinhao, *Bull. Org. Mond. Santé*, 31 nº 6, 1964, p. 835-841.
(6) P. Jacquemin, *Ann. Parasit. hum. comp.*, 31, 1956, p. 476-479.

(*Laboratoire d'Entomologie de l'Institut d'Élevage et de Médecine vétérinaire des Pays tropicaux, 10, rue Pierre Curie, Maisons-Alfort, Val-de-Marne.*)

PROTISTOLOGIE. — *Les appendices préhenseurs d'*Ephelota gemmipara *Hertwig*. Note (*) de M. **Adrien Batisse**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Seuls parmi les Acinétiens, les *Ephelotidæ* possèdent sur leur face apicale, outre les tentacules suceurs ordinaires, des appendices, ou « tentacules », préhenseurs, périphériques, rubannés, pleins, servant exclusivement, semble-t-il, à la capture et à la rétention des proies.

Rouiller, Fauré-Fremiet et Gauchery ([1]), travaillant sur *Ephelota plana* Wailes, ont dévoilé les grandes lignes de l'ultra-structure de ces organites. Grâce à des observations récentes de spécimens d'*Ephelota gemmipara* Hertwig recueillis à Villefranche-sur-Mer, nous sommes en mesure d'apporter quelques précisions à ces données.

Nos individus, d'âge et de taille moyens ($90 \times 60\ \mu$), possèdent des appendices capteurs plus petits ($4 \times 2{,}5\ \mu$ près de leur base et $2{,}5 \times 1{,}5\ \mu$ dans les niveaux moyens) que ceux d'*Ephelota plana* ($10 \times 4\ \mu$), mais présentant la même orientation de leur plan sagittal selon les rayons du corps. Ils se terminent en pointe, à section presque circulaire (1,4 μ de diamètre environ).

Le revêtement superficiel paraît fait de deux couches distinctes, qui ont sensiblement la même épaisseur : 250 à 350 Å, décroissante de la base vers l'extrémité. Souvent, ces couches semblent uniformément opaques aux électrons, mais l'externe, ou pellicule, montre parfois une stratification en deux feuillets épais, le plus profond de 70 Å, l'autre de 120 Å, séparés par un espace plus clair de 120 Å environ. La lame interne (membrane plasmatique) repose directement sur le cytoplasme granuleux occupant tout le volume de l'appendice et se compose de trois feuillets osmiophiles, forts de 60 Å chacun, séparés par des intervalles clairs de 60 à 70 Å. Pellicule et membrane plasmatique sont toujours séparées par un espace clair, souvent encombré d'un granulum irrégulier, et épais de 600 à 950 Å. La pellicule présente par places, à des intervalles de 0,3 à 1,6 μ, des plis ou travées qui viennent se souder à la membrane plasmatique (*fig.* 1).

Vers la base de l'appendice, des coupes longitudinales nous ont montré une assise surnuméraire, doublant la membrane plasmatique vers l'intérieur, à une distance moyenne de 500 Å. C'est une strate de 330 Å environ, moins osmiophile que les précédentes, homogène, se prolongeant sous la surface entière de l'Acinétien en une puissante couche (2 000 à 3 000 Å) aux faces nettement délimitées. Cette formation a été décrite par Fauré-Fremiet et ses collaborateurs sous le nom de *membrane épiplasmique*. Lorsqu'on considère des niveaux plus distaux de l'appendice, on constate que cette membrane s'amincit et finit par se souder progressivement à la membrane plasmatique.

L'organite préhenseur est divisé selon sa longueur en deux compartiments ([2]) séparés par une mince cloison opaque, homogène, de 95 à 110 Å d'épaisseur, perpendiculaire au plan de symétrie de l'appendice. Cette cloison s'appuie à ses deux extrémités sur la membrane plasmatique tout en se dédoublant en deux feuillets divergents (*fig.* 1). Chaque compartiment est occupé selon son axe par un faisceau fibrillaire puissant, composé d'un grand nombre (jusqu'à 530) de fibrilles tubulaires, de section circulaire (250 à 310 Å de diamètre), parfois ovale. Chaque fibrille possède un cortex osmiophile (60 Å d'épaisseur), une medulla claire et ne présente aucune striation, périodique ou non, en coupe longitudinale (*fig.* 5). Toutes les fibrilles sont assemblées en lames affectant en section transverse la forme d'arcs réguliers groupés selon des cycles concentriques. Les éléments d'une lame semblent unis sur une face par une fine lamelle sombre (*fig.* 1 :*l.f.*). Le cycle central comporte toujours trois arcs de 15 fibrilles chacun, qui se chevauchent sur un intervalle de cinq fibrilles, figurant ainsi une hélice de navire. Chaque arc de ce cycle semble en supporter cinq autres, qui lui sont perpendiculaires, comportent respectivement 5, 6, 5, 6 et 4 fibrilles et constituent, avec ceux portés par les deux autres arcs primaires, un second cycle de 15 arcs et 78 fibrilles. Des arcs plus externes se greffent à leur tour sur les précédents selon une disposition dont l'analyse est de plus en plus difficile.

Tandis que le revêtement se prolonge par celui du corps, les faisceaux fibrillaires s'enfoncent profondément dans l'endoplasme de l'Acinétien,

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Abréviations : b. f. « bulbe » du corps en fusée; *c. f,* « col » du corps en fusée; *cl,* cloison divisant l'intérieur de l'appendice; *Cy,* cytoplasme de l'appendice; *End,* endoplasme; *F,* faisceau fibrillaire de l'appendice; *f,* fibrilles du faisceau; *l. f,* lamelle unissant les fibrilles d'une lame; *m. p,* membrane plasmatique; *p,* pellicule; *s. i,* segment intermédiaire du corps en fusée; *t,* travées d'union des deux couches du revêtement.

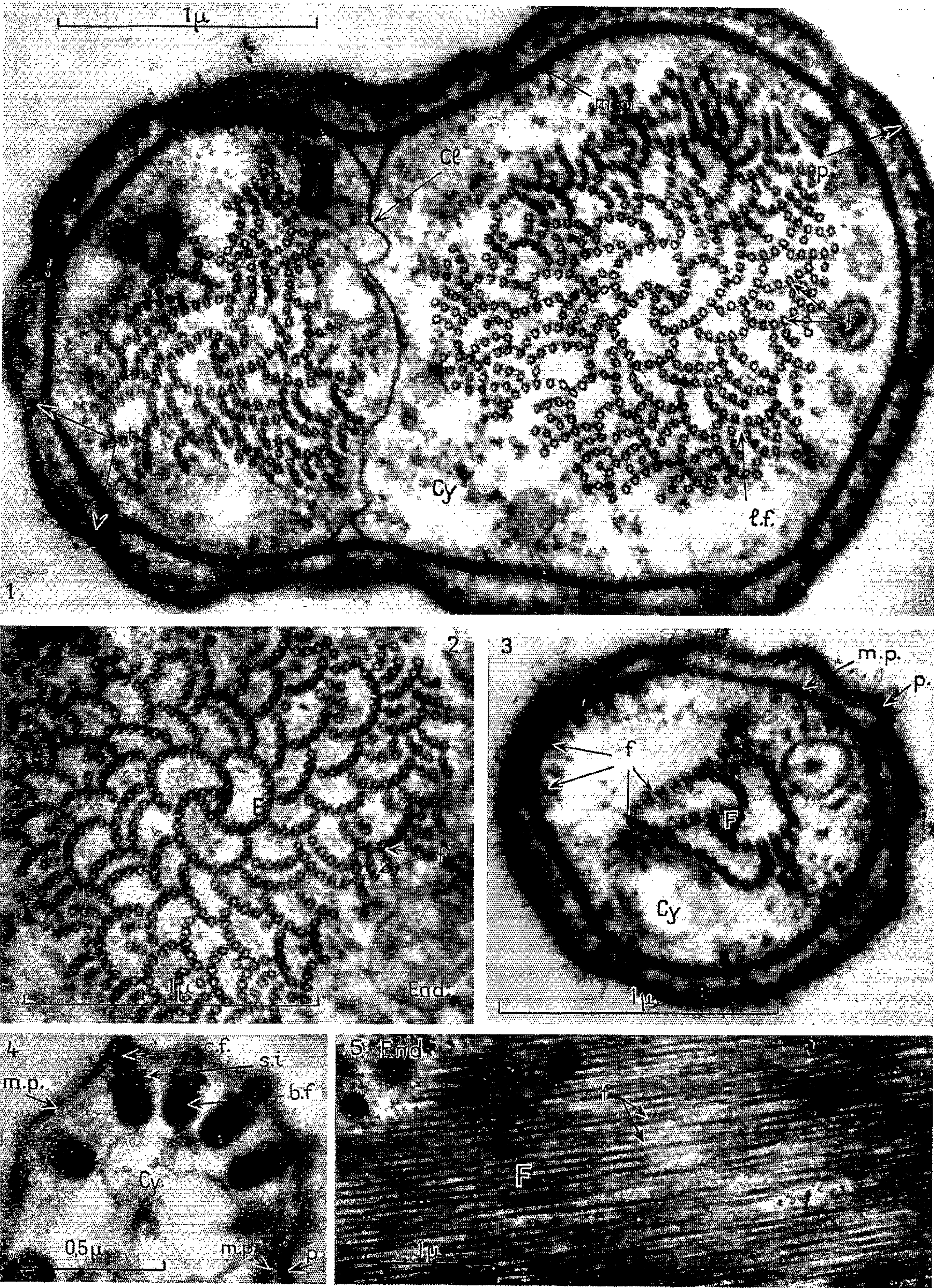
Fig. 1. — Coupe transversale d'un appendice préhenseur d'*Ephelota gemmipara* à un niveau moyen. On observe les deux couches du revêtement et leurs travées d'union, la cloison interne et les deux faisceau fibrillaires (G × 42 000).

Fig. 2. — Coupe transversale de la partie intra-endoplasmique d'un faisceau fibrillaire. La structure des fibrilles et leur agencement restent les mêmes que dans l'appendice (G × 47 500).

Fig. 3. — Coupe transversale d'un appendice préhenseur près de son extrémité distale. Il n'y a plus qu'un seul compartiment et un unique faisceau réduit aux trois lames centrales et à quelques fibrilles périphériques (G × 45 750).

Fig. 4. — Coupe au niveau d'un « nœud » de l'appendice, saillie contenant six « corps en fusée » rangés côte-à-côte, le « col » pointé vers l'extérieur et soulevant la membrane plasmatique (G × 47 000).

Fig. 5. — Coupe longitudinale de la partie intra-endoplasmique d'un faisceau fibrillaire. Remarquer l'absence de striation transverse des fibrilles à cortex osmiophile (G × 20 000).


1μ
m.p.
Cl
p.
f
Cy
l.f.
1.
2
F
f
1μ
End.
3
m.p.
p.
f
F
Cy
1μ
4
s.f.
s.i.
m.p.
b.f
Cy
0,5μ
m.p.
p.
5
End.
f
F
1μ

où ils baignent directement (*fig.* 2), en y gardant la même structure. Vers le bout de l'appendice au contraire, ils perdent progressivement leurs fibrilles périphériques dont certaines s'appliquent contre la membrane plasmatique (*fig.* 3). Ils s'amincissent donc, l'un se terminant plus tôt que l'autre. Il n'y a ainsi qu'un seul compartiment et un seul faisceau à la pointe de l'organite.

A divers niveaux des sortes de boursoufflures, où le tégument se réduit à la membrane plasmatique, portent plusieurs « corps en fusée » [« missile-like-bodies » de Rudzinska ([3])] rangés côte-à-côte, perpendiculairement à la paroi (*fig.* 4). Chacun, long de 340 mμ, comporte un bulbe ovoïde, généralement très osmiophile (140 mμ de large), suivi d'un segment intermédiaire de même largeur, composé de deux calottes hémisphériques sombres, emboîtées, à concavité tournée vers le bulbe. Un « col » étroit (70 mμ), à cortex très foncé, pointé vers l'extérieur complète l'ensemble et son extrémité soulève fréquemment la membrane plasmatique.

L'appendice préhenseur d'*Ephelota gemmipara* apparaît ainsi très semblable à celui d'*Ephelota plana*. Nous pensons que l'ensemble pellicule-membrane plasmatique correspond à la « cuticule alvéolaire » de Fauré-Fremiet et coll., les alvéoles résultant d'une altération de ces couches et de leurs travées d'union. Rudzinska ([4]) décrit dans la paroi de *Tokophrya infusionum* des structures identiques et c'est à elle que nous empruntons la terminologie utilisée ici. Les cloisons et les faisceaux fibrillaires internes ont été exactement observés chez *E. plana* et nous ne faisons ici qu'apporter quelques précisions de détail. Le problème du rôle de soutien ou des propriétés contractiles des fibrilles reste posé. Rudzinska ([3]) l'a invoqué, remarquant la grande ressemblance des fibrilles du tentacule suceur de *Tokophrya infusionum* avec celles des cils ou des flagelles, soulignant l'universalité des structures tubulaires liées aux mouvements cellulaires (fibres fusoriales, fibrilles des vésicules pulsatiles). De nombreux auteurs ont décrit des structures myoïdes à fibrilles du même type qu'ici chez divers Ciliés, en particulier *Stentor* [([5]), ([6])] et *Spirostomum* [([7]), ([8]), ([9])]. La contractilité de ces fibres a même fait l'objet de quelques recherches physiologiques, peu concluantes, chez ce dernier genre ([10]). Contentons-nous de noter que des structures tubulaires sans doute contractiles et de diamètre comparable à celles des *Ephelota* ont été étudiées dans l'axostyle de *Pyrsonympha* [Grassé ([11])] et de *Saccinobaculus* et *Oxymonas* [Grimstone et Cleveland ([12])]. Collin ([13]) avait constaté que les faisceaux fibrillaires d'*Ephelota* ressemblaient beaucoup à ceux des axopodes d'Héliozoaires. Un récent travail de Hollande, Cachon et Cachon-Enjumet ([14]) a révélé dans les axopodes de Radiolaires Sphaerellaires des fibrilles de 250 Å groupées en colonnettes hexagonales. Le rôle de soutien de ces fibrilles ne nous semble pas exclure des propriétés contractiles, certains types d'axopodes (axoflagelles des Sphaerellaires) pouvant exécuter de lentes oscillations ou subir des contractions comme nos appendices préhenseurs.

Enfin, les « corps en fusée » que nous décrivons sont sûrement identiques à ceux de *Tokophrya infusionum* découverts par Rudzinska et correspondent probablement aux « granules adhésifs » de 0,2 μ de Collin. Leur localisation à la seule ventouse des tentacules suceurs, à toute la longueur des appendices préhenseurs d'*Ephelota*, coïncidant avec les propriétés adhésives de ces organites semble bien confirmer l'opinion de Rudzinska sur l'importance de ces « missile-like-bodies » dans la capture des proies.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) C. ROUILLER, E. FAURÉ-FREMIET et M. GAUCHERY, *J. Protozool.*, 3, 1956, p. 194.

(2) Collin signale jusqu'à quatre faisceaux fibrillaires chez les vieux individus de cette espèce.

(3) M. A. RUDZINSKA, *J. Cell. Biol.*, 25, n° 3, 1965, p. 459.
(4) M. A. RUDZINSKA, *J. Gerontol.*, 16, n° 3, 1961, p. 213.
(5) E. FAURÉ-FREMIET, C. ROUILLER et M. GAUCHERY, *Arch. anat. Micr. et Morph. Exp.*, 45, n° 2, 1956, p. 139.
(6) E. FAURÉ-FREMIET et C. ROUILLER, *Bull. Micr. Appl.*, 2, 8, 1958, p. 117.
(7) R. YAGIU et Y. SHIGENAKA, *J. Protozool.*, 10, 1963, p. 364.
(8) H. E. FINLEY, C. A. BROWN et W. A. DANIEL, *J. Protozool.*, 11, 1964, p. 264.
(9) W. A. DANIEL et C. F. T. MATTERN, *J. Protozool*, 12, 1965, p. 14.
(10) A. R. JONES et T. L. JAHN, *J. Protozool.*, 12, 1965, p. 340.
(11) P.-P. GRASSÉ, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 595.
(12) A. V. GRIMSTONE et L. R. CLEVELAND, *J. Cell. Biol.*, 24, n° 3, 1965, p. 387.
(13) B. COLLIN, *Arch. Zool. Exp. Gén.*, 51, 1912, p. 1.
(14) A. HOLLANDE, J. CACHON et M. CACHON-ENJUMET, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1388.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 15e.*)

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence histochimique d'une activité protéasique sensible à l'action de la testostérone, dans les glandes sous-maxillaires et rétrolinguales de la Souris.* Note (*) de Mlle **Monique Chrétien**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Une technique histochimique permet de localiser une activité protéasique dans les glandes sous-maxillaires et rétrolinguales de la Souris. Cette activité présente la même localisation histologique et les mêmes variations sexuelles que l'activité amylasique décrite précédemment.

Il a été démontré que le dimorphisme sexuel observé par Lacassagne [1], dans la structure microscopique des glandes sous-maxillaires de la Souris, se traduit par des modifications de la composition en exoenzymes de la salive. En effet, des études biochimiques ont mis en évidence une activité amylasique et protéasique beaucoup plus importante chez le mâle que chez la femelle. Le phénomène a été observé chez la Souris et le Rat [[2], [3], [4]].

Nous avons montré par la voie histochimique, que l'activité amylasique est localisée au niveau des tubes dans la glande sous-maxillaire de la Souris, et ses variations, sous l'action de la testostérone, ont été étudiées récemment [5].

Dans le travail ci-après, nous présentons une étude histochimique de la fonction protéasique dans les glandes sous-maxillaires et rétrolinguales chez la Souris. La nature biochimique des protéases des glandes salivaires n'a pas été, jusqu'à présent, clairement définie. Sreebny signale qu'elles sont capables de dégrader différents substrats tels que la caséine, l'azocoll, l'hémoglobine, etc. et pense qu'il pourrait s'agir d'une protéase du type trypsine. D'autres auteurs [6] ont étudié, par la méthode chromatographique, les variations quantitatives, liées au sexe, d'une protéine considérée comme la protéase de ces glandes.

1. Techniques. — 1° *Animaux.* — Notre travail porte sur les souris albinos de la lignée homozygote XVII *nc*/Z élevée à l'Institut du Radium. Il s'agit de jeunes adultes (3 à 6 mois) des deux sexes, ayant reçu un régime alimentaire complet (boulettes U. A. R.).

2° *Mise en évidence histochimique de l'activité protéasique.* — Le principe de la méthode est de faire agir des coupes de tissu frais sur un film de gélatine, et de localiser les emplacements où celle-ci est digérée. Il est difficile d'obtenir un contraste suffisant entre les zones de gélatine intactes et celles qui ont subi un processus d'hydrolyse par les colorants habituels qui sont, en grande partie, éliminés au lavage. Une solution à ce problème consiste à employer la méthode d'Adams et coll. [7] qui ont eu l'idée d'uti-

liser une émulsion photographique exposée et développée. Cette méthode donne des résultats positifs, mais de précision médiocre, le tissu étant à peine visible. On peut l'améliorer en se servant d'une émulsion à grains ultrafins de Lippman.

Une technique plus fine a été mise au point en incorporant, à la gélatine destinée à confectionner les films, des particules de noir de carbone. Celles-ci sont retenues par la gélatine intacte, mais sont libérées et peuvent être éliminées par lavage dans les zones de lyse qui apparaissent en clair sur fond noir.

a. Préparation du film de gélatine. — Le film, préparé 24 h avant son utilisation, est obtenu en faisant fondre, au bain-marie, 2,5 g de gélatine en poudre dans 50 ml d'eau glycérinée à 5 %. On ajoute alors 4 ml d'une dispersion aqueuse de noir de carbone S 170 (Degussa-Paris). Cette dispersion, utilisée comme l'un des colorants de base de l'encre de Chine, a l'avantage sur les autres de ne pas donner d'agglutination au contact de la gélatine. Sa composition donnée par le fabriquant, est la suivante :

— noir de carbone : 12 %;
— mouillant anionique : 8,5 %;
— ammoniaque : 0,5 %;
— eau : 75,5 %.

Le mélange est filtré, refroidi aux environs de 30°, puis étalé à la pointe d'une pipette Pasteur sur des lames de verre bien propres. Les lames sont placées ensuite en position verticale pour éliminer l'excès de gélatine. Le film sèche à la température de la pièce et il n'est pas utile de le fixer. Les lames sont placées dans un cryostat à — 15°C, à atmosphère sèche, 1 à 2 h avant la confection des coupes.

b. Les coupes. — Les glandes sous-maxillaires et rétrolinguales, prélevées et congelées ensemble, sont coupées à 8 μ et montées dans le cryostat directement sur la couche de gélatine.

c. Incubation. — Les préparations sont mises rapidement à incuber en atmosphère humide dans des boîtes de Pétri. L'activité protéasique, très intense, est difficilement contrôlable à 37°. C'est pourquoi une température plus faible de 32 à 35°, obtenue en plaçant les boîtes de Pétri sur platine chauffante, nous est parue plus favorable. Un temps d'incubation, court de 2 à 3 mn, nous a donné les meilleurs résultats.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Microphotographies de glandes salivaires de souris.
Réaction histochimique pour activité protéasique.

Fig. 1. — Glande sous-maxillaire d'un mâle (G × 200). L'activité protéasique est localisée au niveau des tubes (*tu*). Les acini sont négatifs.

Fig. 2. — Glande rétrolinguale mâle (G × 200). Les acini sont négatifs. L'activité protéasique est localisée au-dessus des cellules à « grains » (*g*) des canaux excréteurs intralobulaires dont les cellules « striées » (*s*) sont inactives, (*v*) : vaisseau sanguin.

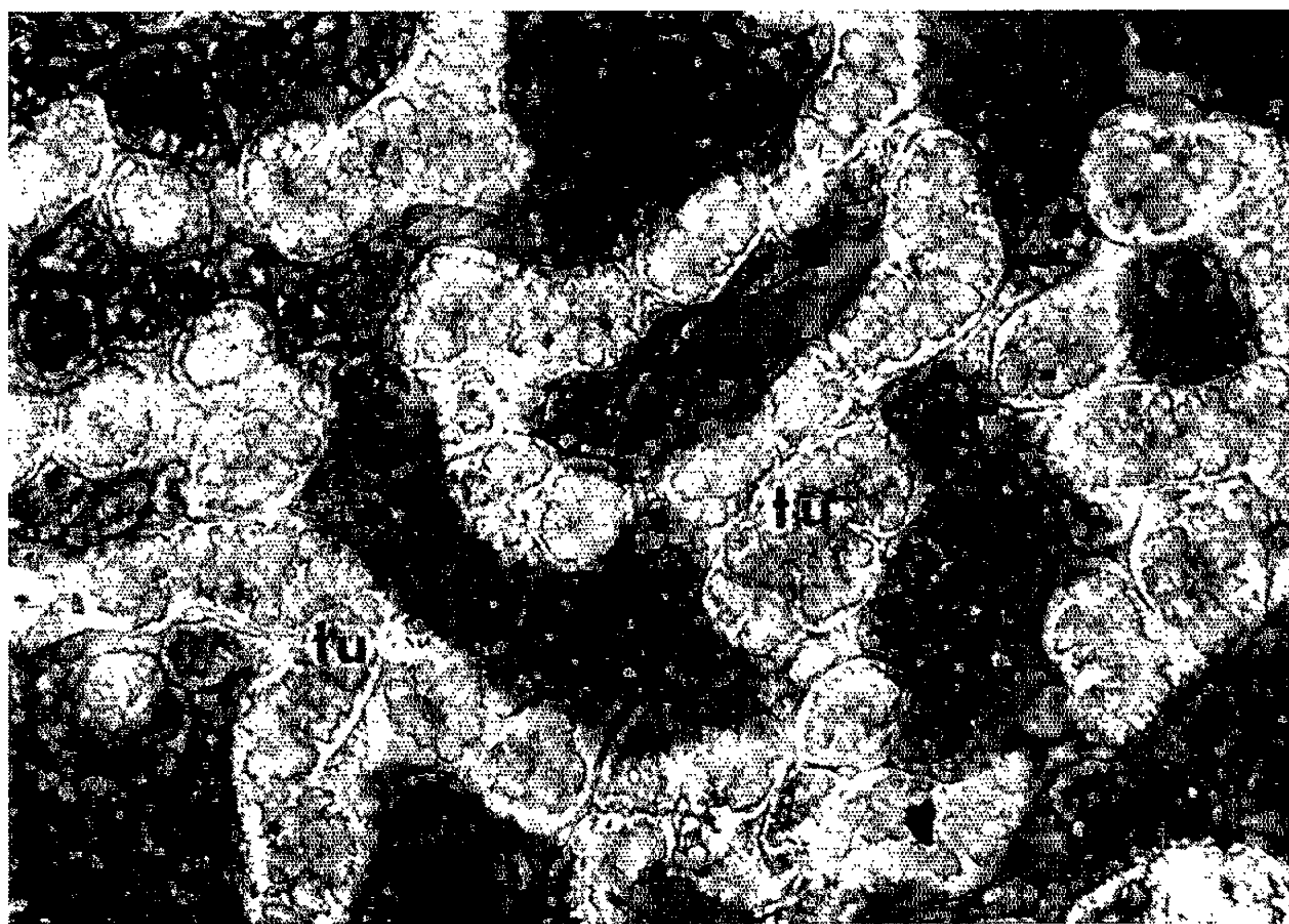


Fig. 1.

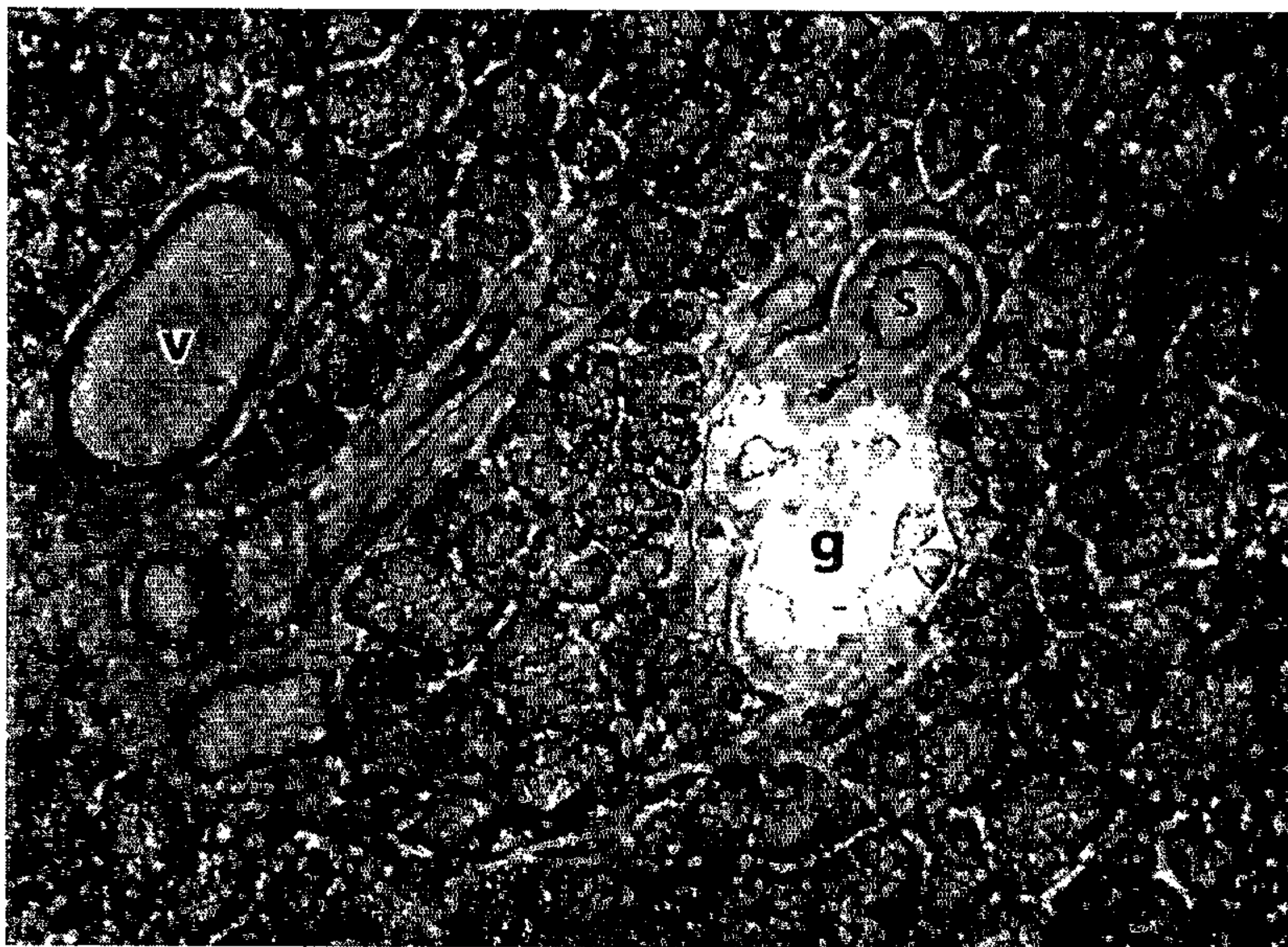
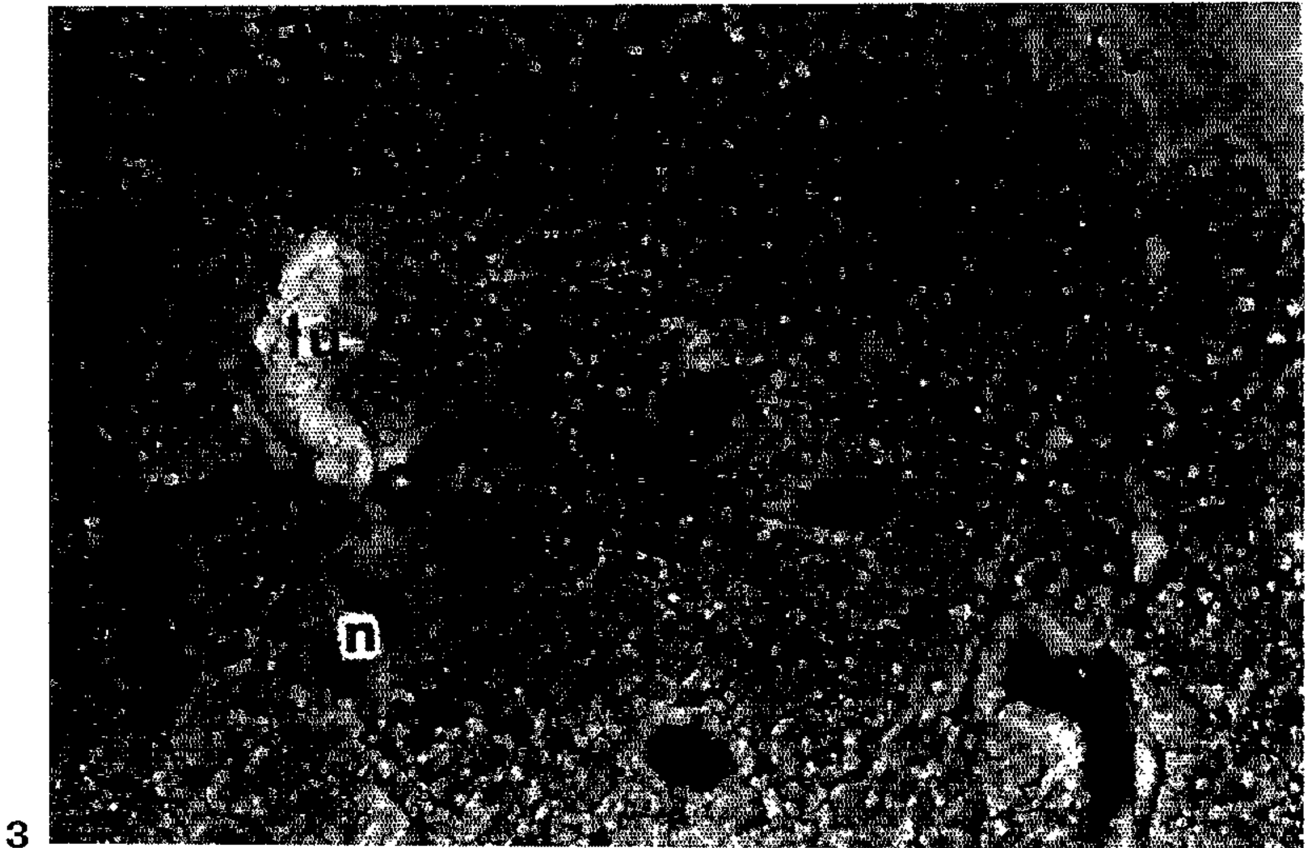
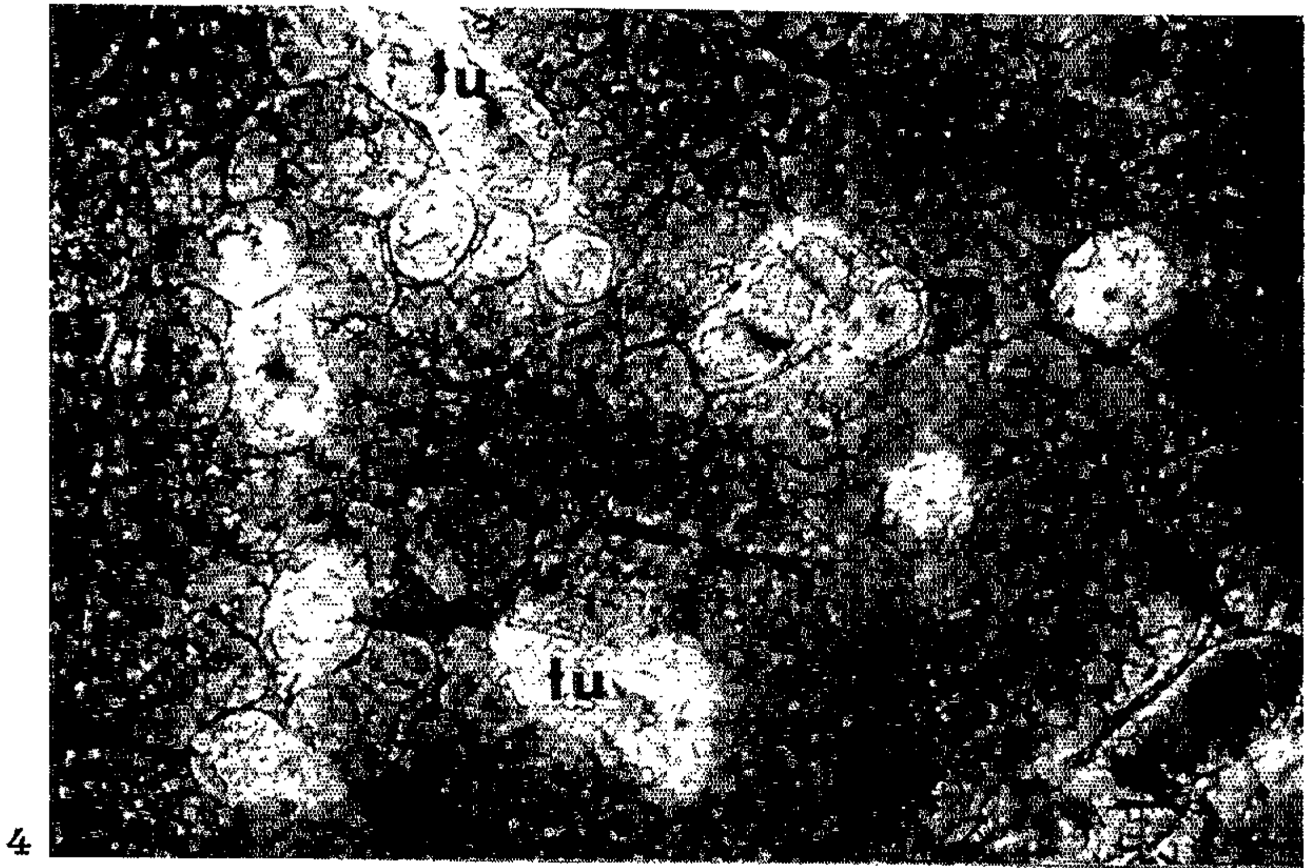


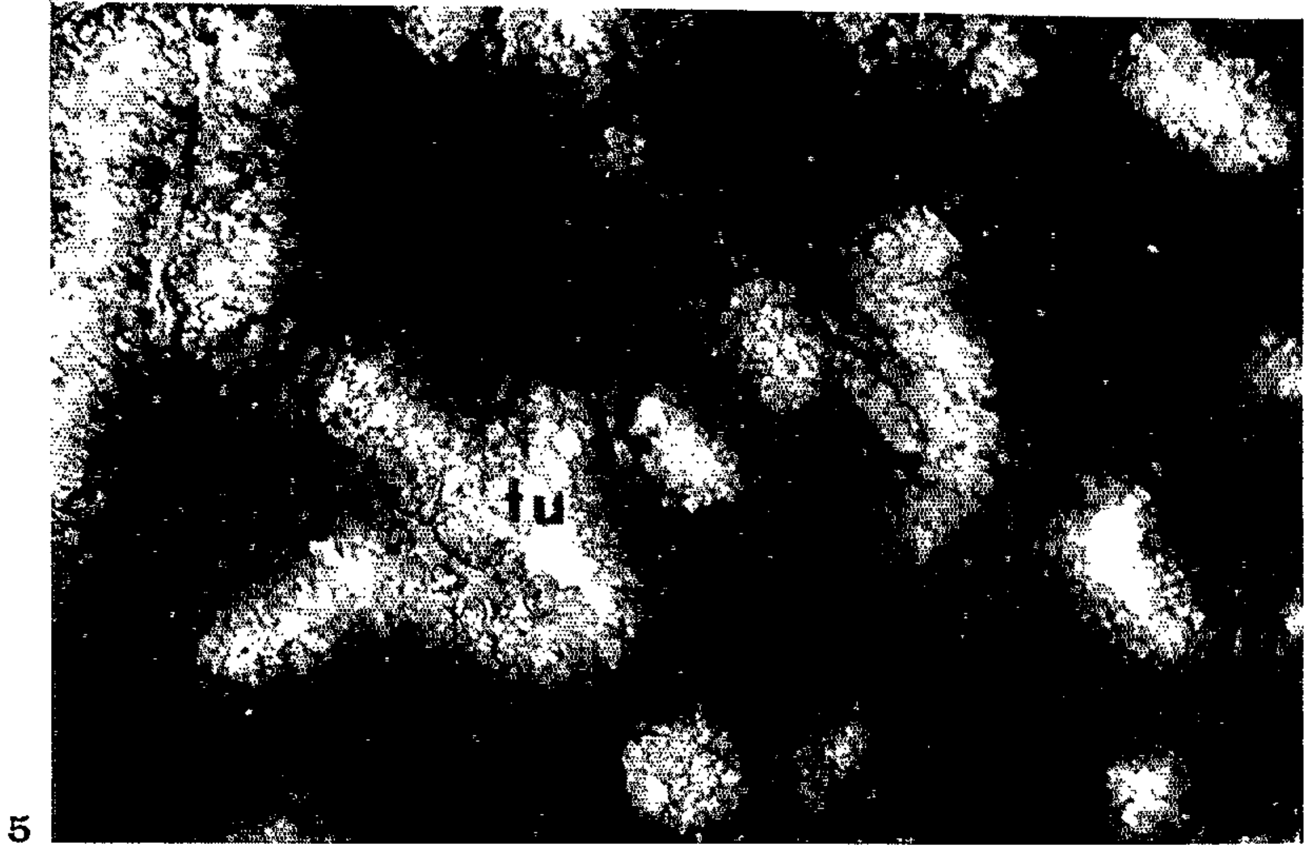
Fig. 2.



3



4



5

Fig. 3 et 4. — Glande sous-maxillaire d'une femelle (G × 200). L'activité protéasique s'observe au-dessus des tubes (*tu*). Les tubes (*n*) non lavés sont masqués par agglutination des particules de noir de carbone libérés par l'hydrolyse de la gélatine. *En haut à droite* de la figure 3, le film de gélatine vierge (*fv*).

Fig. 5. — Glande sous-maxillaire d'une souris femelle, sacrifiée 10 jours après injection d'une dose de 5 mmg de propionate de testostérone (G × 200). L'activité protéasique est considérablement accrue du fait du développement des tubes (*tu*).

d. Fixation et lavage. — Les coupes sont fixées 2 h dans du formol salé à pH 6, puis rincées rapidement à l'eau et mises à sécher. Signalons l'importance du passage des coupes dans le formol qui fixe, et en même temps, lave la préparation. Il permet ainsi d'éliminer les particules de noir de carbone, qui, libérées par digestion de la gélatine, restent emprisonnées au niveau des zones actives du tissu La présence de glycérine est importante également parce qu'elle facilite la dispersion des particules. Un formol très acide peut rendre le lavage plus aisé, mais il entraine des décollements.

e. Préparations de contrôle. — Des coupes témoins, montées sur lames de verre, sont chauffées 15 mn à 100° avant d'être mises en contact avec le film de gélatine. La dénaturation par la chaleur fait disparaître l'activité protéasique. La présence d'un agent mouillant dans le film ne semble pas influencer la réaction de digestion enzymatique.

2. Résultats. — L'examen des coupes est fait directement, sans coloration du tissu. Celui-ci s'observe parfaitement par transparence au-dessus du film de gélatine. Une coloration nucléaire, au bleu de toluidine par exemple, peut être surajoutée, mais elle n'est pas utile.

1° *Glande sous-maxillaire.* — L'activité protéasique apparaît, comme l'activité amylasique, au niveau des tubes. Elle est de ce fait beaucoup plus importante chez le mâle (*fig.* 1) que chez la femelle normale (*fig.* 3 et 4). Stimulée par la testostérone, elle augmente beaucoup chez la femelle injectée (*fig.* 5), parallèlement au développement des tubes.

Nous avons également vu que la gélatine est digérée au niveau de certains vaisseaux.

Remarquons la difficulté du lavage des tubes, plus particulièrement chez la femelle, du fait sans doute de leur petit diamètre. Les figures 3 et 4 permettent de suivre l'élimination progressive des particules de noir de carbone.

2° *Glande rétrolinguale.* — Les acini sont inactifs, mais une activité protéasique a été mise en évidence dans la glande mâle. Elle est localisée, comme l'activité amylasique, au niveau des cellules à grains de sécrétion qui forment, en alternance avec les cellules « striées » inactives, le revêtement des canaux intralobulaires (*fig.* 2).

En conclusion, une activité protéasique a été mise en évidence, à l'échelon histologique, dans les glandes sous-maxillaires et rétrolinguales de la Souris. Elle se situe dans la partie tissulaire sensible à la testostérone, comme c'est le cas de l'activité amylasique.

Nos résultats confirment l'hypothèse d'une origine tubulaire de l'activité protéasique, émise par Junqueira à la suite de dosages biochimiques. Cette hypothèse a été reprise par Sreebny chez le Rat. Cet auteur a pu localiser, en appliquant la méthode de Lagunoff et coll. ([8]), une activité attribuable à une estérase du type trypsine dans les tubes de la glande sous-maxillaire.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) A. Lacassagne, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 180, 227 et 539; A. Lacassagne et R. Caussé, *Ibid.*, 135, 1941, p. 525.

([2]) J. Raynaud, *Bull. biol. Fr.* et *Bel.*, 94, fasc. 4, 1960, p. 499.

([3]) L. C. U. Junqueira, A. Fayer, M. Rabinovitch et L. Frankenthal, *J. Cell. and Comp. Physiol.*, 34, 1949, p. 129.

([4]) L. M. Sreebny, J. Meyer, E. Bachem et J. P. Weinmann, *Growth*, 19, 1955, p. 57; L. M. Sreebny et J. Meyer, dans *Salivary glands and their secretions*, Éditeur : Mac Millan Company, New York, 1964, p. 83.

([5]) M. Chrétien et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4263 et Note en préparation.

([6]) R. Levi-Montalcini et P. U. Angeletti, dans *Salivary glands and their sécrétions*, p. 129.

([7]) C. W. Adams et O. B. Bayliss, *J. Histochem. and Cytochem.*, 9, 1961, p. 473; C. W. Adams et N. A. Tuqan, *Ibid.*, 9, 1961, p. 469.

([8]) D. Lagunoff, E. P. Benditt et R. Watts, *J. Histochem. and Cytochem.*, 10, 1962, p. 672.

(Laboratoire de Physiologie cellulaire, Institut du Radium, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Comportement de cellules embryonnaires vivantes de* Pleurodeles waltlii (*Amphibien Urodèle*), *cultivées* in vitro *en présence d'actinomycine* D. Note (*) de Mme **Anne-Marie Duprat**, transmise par M. Albert Vandel.

L'actinomycine D fait apparaître dans la cellule vivante des anomalies nucléaires affectant les nucléoles, la chromatine et la membrane avec apparition d'inclusions intranucléaires. Le cytoplasme et ses organites subissent également diverses modifications. La différenciation des cellules mises en culture est diversement affectée selon le type cellulaire auquel elles appartiennent.

Les effets de l'actinomycine D considérée comme un inhibiteur de la synthèse du RNA de type « messager », ont fait l'objet de nombreux travaux effectués surtout dans les cinq dernières années sur différents matériels : cellules cancéreuses [(1), (2)], cellules normales cultivées *in vitro* [(3), (4), (5)], divers types d'organismes animaux, embryonnaires et adultes [(6) à (11)]. Mais à notre connaissance, on n'a pas décrit les réactions de l'ensemble de la cellule vivante, provoquées par l'action en cours de l'actinomycine. La technique de culture de cellules embryonnaires d'Urodèles que nous pratiquons au laboratoire [(12), (13)], nous a paru très favorable pour effectuer ce travail, en raison des dimensions et du grand étalement des cellules utilisées, permettant une observation aisée des divers organites cellulaires. Nous avons pu ainsi observer sur le vivant, au microscope à contraste de phase, la succession des modifications qui se produisent dans ces cellules cultivées en présence d'actinomycine D.

Des cellules encore indifférenciées de la plaque médullaire, du mésoderme sous-jacent et du bourrelet médullaire de neurulas de *Pleurodeles waltlii* ont été, après désagrégation, mises en culture dans du milieu de Barth selon la technique de Jones et Elsdale (14), déjà utilisée dans nos travaux antérieurs [(12), (15), (16), (17)]. L'actinomycine a été ajoutée à diverses concentrations c, de 0,25 à 10 μg/ml, pendant des durées de 6 à 48 h. Les cultures étaient maintenues à 18°C. Les modalités de la transformation des nucléoles, de l'apparition d'inclusions intranucléaires sous l'influence de l'antibiotique et de leur comportement ont déjà fait l'objet d'une Note précédente (17) et ne seront pas traitées ici. Nous insisterons essentiellement sur les autres modifications nucléaires et cytoplasmiques.

Observations. — C'est le noyau qui le premier se modifie sous l'action de l'actinomycine. Chez le Pleurodèle, les nucléoles sont généralement au nombre de trois ou quatre par noyau diploïde (15). Après quelques heures de traitement, on note une transformation de leur morphologie, accompagnée de l'apparition d'inclusions intranucléaires caractéristiques (17). La chromatine, généralement peu visible en contraste de phase, se modifie légèrement et forme un réseau plus dense. La membrane nucléaire se plisse au cours des premières heures du traitement et envoie des digita-

tions, parfois très nombreuses, vers l'intérieur du noyau. Elle apparaît épaissie dans la majorité des cellules après environ 24 h de traitement.

Au niveau du cytoplasme, on observe aussi diverses modifications. Tout d'abord une légère rétraction cellulaire fait apparaître des filopodes nombreux et fins, reliant les cellules entre elles. Dans certains cas le cytoplasme émet également des boursouflures déformant la membrane cellulaire et comparables à celles qui marquent l'anaphase ([18]). Les grains de mélanine et le chondriome, dont la morphologie se modifie rapidement, manifestent une mobilité intense, soit localement, soit dans tout le cytoplasme en même temps. Tous les organites cytoplasmiques se resserrent autour du noyau et l'on observe à la périphérie de la cellule une plage hyaline vide d'inclusions. Ce phénomène est très net dans les mélanoblastes. Comme dans de nombreux cas décrits par d'autres auteurs, l'actinomycine ne paraît pas affecter la mitose, tout au moins durant les vingt premières heures de traitement. Nous avons pu suivre le déroulement de plusieurs divisions cellulaires. Elles se sont produites tout à fait normalement, leurs diverses phases ayant la même durée que chez les témoins.

Afin d'étudier l'évolution de ces phénomènes au cours des jours suivants et de savoir s'ils sont réversibles, nous avons traité plusieurs séries de cultures par une solution de Barth avec les *c* d'actinomycine suivantes : 0,25/0,5/1 et 5 μg/ml. Le milieu traitant a ensuite été remplacé, après plusieurs lavages, par du liquide de Barth normal. Pour chaque *c*, le changement de milieu a été fait dans une première série dès l'apparition des premières anomalies, dans une deuxième série après 15 h et dans une troisième série après 24 h de traitement. Dans la première série de cultures, le processus évolutif des diverses modifications précitées s'est déroulé malgré l'absence d'actinomycine dans le milieu. Après 24 h dans les trois séries, les cultures traitées par la même *c* d'actinomycine avaient un aspect identique. La majorité des cellules traitées par une *c* supérieure ou égale à 2 μg/ml sont détruites dans les 48 à 72 h qui suivent. Dans les cellules traitées par une *c* inférieure à 1 μg/ml, les anomalies nucléaires et cytoplasmiques évoluent lentement. L'épaississement de la membrane nucléaire s'accentue, devenant plus ou moins important selon les cellules. Parfois de petites granulations s'accolent au côté interne de cette membrane ainsi qu'à la périphérie des inclusions intranucléaires, tandis que d'autres, animées de mouvements browniens très actifs, se déplacent dans le suc nucléaire. En outre, la rétraction du cytoplasme s'accentue dans la majorité des cas et entraîne souvent la perte de fragments cytoplasmiques. Le chondriome se modifie aussi avec apparition de formes en haltères et en chapelet, ou au contraire, formation de très longs chondriocontes provenant de la fusion de plusieurs filaments mitochondriaux. Tandis que les cellules-témoins résorbent progressivement leurs réserves deutoplasmiques, les cellules traitées ne semblent guère utiliser les leurs. En effet, après plusieurs jours de culture, elles sont beaucoup plus riches en plaquettes

vitellines et en globules lipidiques que les cellules-témoins. La synthèse d'enzymes nécessaires à la digestion intracellulaire des réserves deutoplasmiques est sans doute inhibée par l'antibiotique.

Cependant, parmi les divers types cellulaires, les myoblastes ne semblent pas être très affectés par l'action de l'actinomycine. Dans ces cellules en effet, bien que les anomalies nucléaires précitées apparaissent et évoluent comme dans les autres types de cellules mises en culture (neuroblastes, mélanoblastes, cellules de type fibroblastique, etc.), nous n'avons pas observé un comportement très différent de celui des myoblastes-témoins. Tandis que la différenciation des autres catégories cellulaires est fortement inhibée, la formation ou la croissance des axones étant bloquée en particulier, celle des myoblastes ne l'est pas, et peut donc se dérouler indépendamment des anomalies intranucléaires affectant surtout les nucléoles ([17]). Yaffé et Feldman ont également constaté, sur des cellules musculaires prélevées dans la cuisse de rats nouveau-nés et cultivées *in vitro*, que l'actinomycine inhibe la différenciation des cellules isolées mais qu'elle reste pratiquement sans effet sur les cellules déjà fusionnées en fibres musculaires ([5]).

Une étude comparative a été entreprise à ce sujet par action de l'actinomycine sur des cellules embryonnaires prélevées sur des neurulas et traitées dès leur étalement sur la lamelle soit environ 4 à 5 jours après la mise en culture, alors qu'elles n'ont pas encore commencé leur différenciation, ainsi que sur des cellules ayant déjà commencé à se différencier, soit environ 7 à 8 jours après la mise en culture. Dans les deux cas, la différenciation des myoblastes n'est pas inhibée par la présence de l'actinomycine, alors que celle de tous les autres types cellulaires est bloquée. Nous avons ensuite fait agir l'antibiotique non plus sur des cellules de neurulas, mais sur des cellules provenant de la lèvre blastoporale de jeunes gastrulas. Dans ce cas, l'étalement des cellules sur la lamelle se produit moins rapidement que dans le cas précédent, soit environ 5 à 6 jours après la mise en culture, mais toutefois l'âge des cellules traitées, à 18°C, est inférieur à celui des cellules de neurulas. Néanmoins, le résultat n'a pas été modifié et les myoblastes se sont différenciés.

Cette étude des effets de l'actinomycine D sur la différenciation de divers types de cellules cultivées *in vitro* devrait constituer un apport à la connaissance des mécanismes mis en jeu au cours de la différenciation cellulaire.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) R. P. Perry, *Exp. Cell. Res.*, 29, 1963, p. 400-406.
(2) R. G. Suskind, *J. Cell. Biol.*, 24, 1965, p. 309-316.
(3) K. W. Jones et T. R. Elsdale, *J. Cell. Biol.*, 21, 1964, p. 245-252.
(4) G. I. Schoefl, *J. Ultrastr. Res.*, 10, 1964, p. 224-243.
(5) D. Yaffe et M. Feldman, *Devel. Biol.*, 9, 1964, p. 347-366.
(6) H. Denis, *Devel. Biol.*, 9, 1964, p. 435-483.
(7) J. Brachet, H. Denis et F. de Vitry, *Devel. Biol.*, 9, 1964, p. 398-434.
(8) V. Heilporn-Pohl, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 12, 1964, p. 439-446.

(9) U. STENRAM, *Exp. Cell. Res.*, 36, 1964, p. 242-255.
(10) B. J. STEVENS, *J. Ultrastr. Res.*, 11, 1964, p. 329-353.
(11) J. JACOB et J. L. SIRLIN, *J. Ultrastr. Res.*, 11, 1964, p. 315-328.
(12) A.-M. DUPRAT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4358.
(13) P. DUPRAT et J. C. BEETSCHEN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 437.
(14) K. W. JONES et T. R. ELSDALE, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 11, 1963, p. 135-154.
(15) A.-M. DUPRAT, A. JAYLET et J. C. BEETSCHEN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1059.
(16) J. C. BEETSCHEN et A. M. DUPRAT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3893.
(17) A.-M. DUPRAT, J. C. BEETSCHEN, J. P. ZALTA et P. DUPRAT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5203.
(18) M. CHÈVREMONT, *Notions de Cytologie et Histologie*, Desœr, Liège, 1956.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Le développement des organes génitaux externes de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*) *en l'absence des glandes génitales.* Note (*) de MM. **Albert Raynaud** et **Marcel Frilley** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chez l'embryon d'Orvet les organes génitaux externes se développent d'une manière semblable dans les deux sexes ([2]); ce fait et d'autres observations ([3]) ont conduit l'un de nous à envisager que la morphogenèse des phallus puisse s'effectuer chez cette espèce, dans les deux sexes, d'une manière autonome, indépendamment des sécrétions des glandes génitales embryonnaires ([2]). Afin de vérifier cette conception nous avons cherché à obtenir le développement des ébauches phalliques (tout au moins une phase importante de leur développement) en l'absence des glandes génitales embryonnaires. Dans ce but, deux méthodes ont été utilisées.

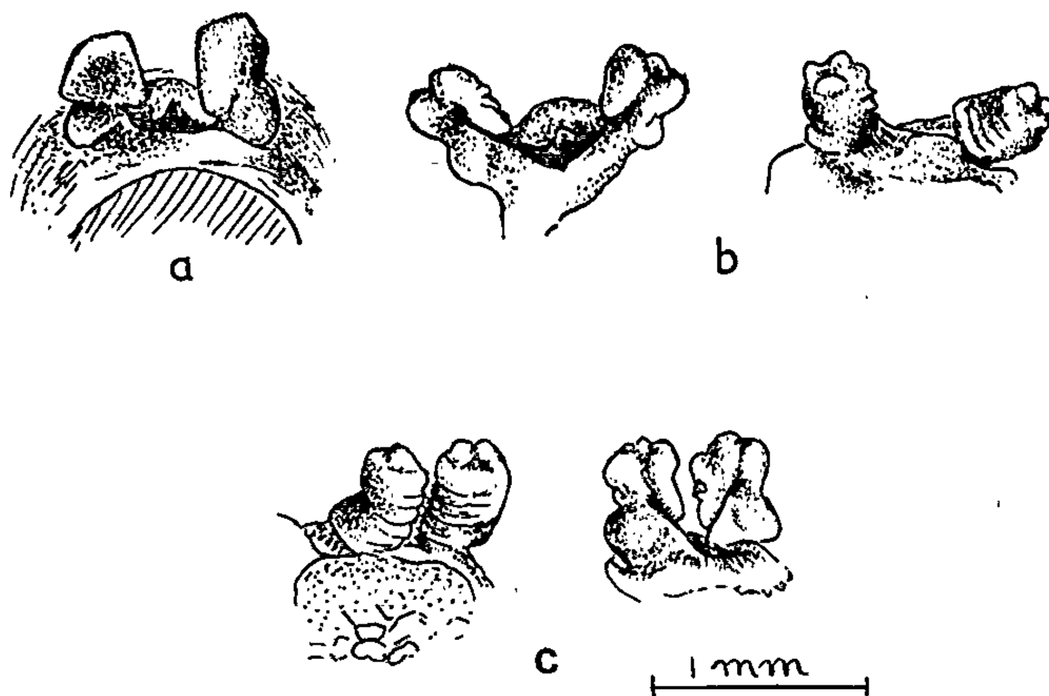


Fig. 1. — Dessins à la chambre claire (G × 17) d'ébauches phalliques d'embryons d'Orvet. *a* : embryon normal, pesant 120 mg; *b* : ébauches appartenant à un explant, contenant les ovaires, du tractus génital d'un embryon de 120 mg, et cultivé pendant 9 jours sur milieu synthétique 199; *c* : ébauches appartenant à un explant, dépourvu de gonades et de surrénales, de la région postérieure du corps d'un embryon de 120 mg, explant cultivé pendant 9 jours sur milieu synthétique anhormonal.

1. *Développement des ébauches phalliques dans des explants de la partie postérieure du tronc des embryons, cultivés sur milieu synthétique anhormonal.* — L'explantation *in vitro*, sur milieu anhormonal, de la région cloacale de jeunes embryons de 70 à 80 mg, n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, une deuxième expérience a été entreprise avec de jeunes embryons femelles d'Orvet pesant environ 120 mg; la partie postérieure de leur corps a été explantée *in vitro* sur gélose et milieu synthétique 199 simplifié ([4]); certains explants ont été fixés après 6 jours, d'autres après 9 jours de culture; dans trois d'entre eux il n'y avait ni tissu surrénalien, ni aucune trace de gland génitale; seule une brève mention de l'état des phallus

a été faite au cours de la description de ces explants ([1]); nous avons, depuis, repris leur étude; les phallus d'un de ces explants, totalement dépourvu de gonades, cultivé pendant 9 jours, sont représentés sur la figure 1 *c*; quand on les compare à ceux (*fig.* 1 *a*) d'un embryon sacrifié au moment de la mise en culture, on constate que la différenciation des ébauches phalliques a progressé *in vitro*, en l'absence des glandes génitales : le sillon spermatique s'est allongé, il est bien marqué dans la moitié inférieure de l'organe et en voie de creusement dans sa moitié supérieure; des renflements se sont formés de chaque côté du sillon et au sommet de chaque phallus se sont différenciées les protubérances qui apparaissent normalement chez les phallus des embryons des deux sexes ([2]); ces saillies sont visibles sur la figure 1 *c*; enfin, sur les parois médio-dorsales de chaque phallus, les sillons transversaux, qui étaient seulement ébauchés au moment

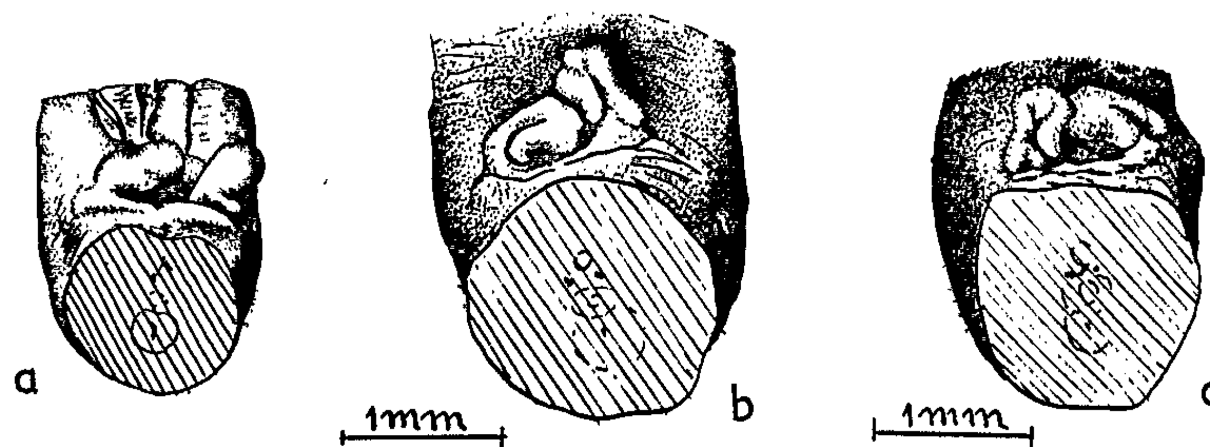
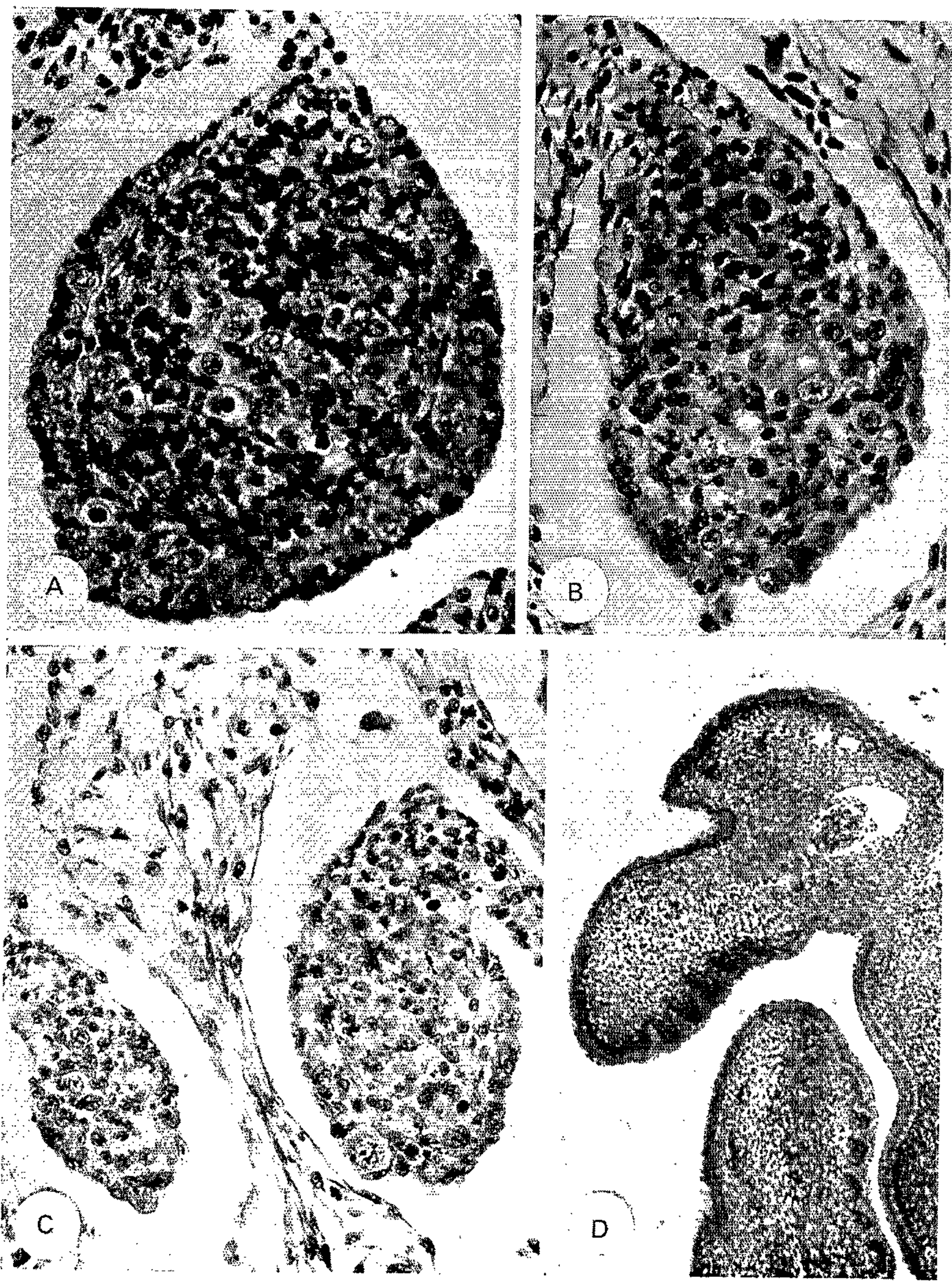


Fig. 2. — *a* : ébauches phalliques d'un embryon d'Orvet, normal, pesant 110 mg; *b* : ébauches phalliques d'un embryon d'Orvet, témoin, pesant 188,7 mg; *c* : ébauches phalliques d'un embryon d'Orvet ayant reçu, au stade de 110 mg, une dose de 38 250 r de rayons X, sur la région du corps contenant les gonades et ayant été sacrifié 8 jours plus tard (poids : 148,0 mg; la photographie C de la planche hors texte montre la structure des gonades de cet embryon). (Dessins à la chambre claire; G × 13.)

de la mise en culture, se sont creusés et élargis (ils sont visibles sur le dessin de gauche de la figure 1 *c*). La différenciation qui s'est effectuée chez ces phallus pendant la phase de leur développement en milieu anhormonal est comparable à celle qui s'est réalisée dans les phallus d'un explant contenant des ovaires (*fig.* 1 *b*) et à celle qui s'effectue chez les embryons normaux, au même stade.

Explication de la Planche.

A : Coupe histologique (G × 335) à travers un ovaire d'un embryon d'Orvet témoin (développé dans un œuf cultivé pendant 8 jours), pesant 188,7 mg. B et C : Coupes histologiques (G × 335) à travers les glandes génitales de deux embryons d'Orvet ayant reçu au stade de 110 mg, une dose de 38 250 r de rayons X, sur la région du corps contenant les gonades et sacrifiés 8 jours plus tard (pesant respectivement 165,5 et 148,0 mg). D : Coupes à travers les phallus d'un embryon dont les gonades ont été irradiées (G × 90).


A
B
C
D

2. *Expériences de destruction, par irradiation localisée au moyen des rayons X, des glandes génitales embryonnaires.* — Cette méthode a été mise en œuvre en 1964 [*voir* (4)] pour étudier l'évolution des ébauches sexuelles de l'embryon en l'absence des gonades; elle consiste à diriger sur la partie du corps de l'embryon contenant les glandes génitales, d'étroits et puissants faisceaux de rayons X; cette technique [*voir* (5), *fig.* 9 *a*, p. 285] a déjà été utilisée pour la destruction des ébauches hypophysaires de l'embryon d'Orvet; elle est semblable à celle que nous avions élaborée (6) pour irradier localement le fœtus de Souris.

Les premiers essais, effectués sur des embryons pesant de 100 à 120 mg ayant entraîné une forte mortalité ou des destructions insuffisantes, les conditions d'irradiation furent alors améliorées; nous ferons mention ici des résultats se rapportant à des embryons d'une portée : au stade de 110 mg, 7 œufs d'Orvet ont été extraits hors des oviductes et cultivés *in vitro* dans des godets à micrographie; pour éviter tout apport à l'embryon, par le milieu de culture, de substances hormonales ou étrangères à l'œuf, le milieu fut constitué simplement par une solution stérile de NaCl à 8 °/₀₀. Au stade de l'intervention, les embryons reposent sur le vitellus, couchés sur leur côté gauche; au moyen d'un éclairage latéral, on repère (par rapport à la région ombilicale) l'emplacement où se trouvent les gonades; l'extrémité du localisateur qui délimite le faisceau de rayons X est alors appliquée sur l'enveloppe transparente de l'œuf, juste au-dessus du segment du corps de l'embryon, qui doit être irradié. Les conditions d'irradiation ont été les suivantes : générateur de rayons X, B 80, Beaudoin; anticathode de molybdène; tension : 50 kV; intensité : 10 mA; la face supérieure de l'œuf était placée à une distance de 7,5 cm du foyer et la dose débitée était, à la surface de l'œuf, de 8 500 r/mn [ceci, grâce à une modification de l'appareillage utilisé antérieurement (5)]. Le localisateur, conique, possédait une ouverture circulaire de 2 mm de diamètre; la durée d'irradiation fut de 4 mn 30 s pour chaque embryon, ce qui correspond à une dose de 38 250 r. Embryons irradiés et témoins ont été sacrifiés 8 jours après l'irradiation; les irradiés pesaient de 168 à 185,8 mg, le témoin (le seul survivant), 188,7 mg. Au moment du sacrifice le segment du corps irradié est facilement reconnaissable, rétréci et blanchâtre; il s'étend, à hauteur de l'ombilic, qu'il englobe, sur une longueur de 2,5 à 3 mm, et se termine à 2 à 4 mm du cloaque. L'étude microscopique a montré que, dans les conditions de l'expérience, l'irradiation a provoqué une destruction subtotale des glandes génitales. Dans l'ovaire du fœtus témoin on reconnaît (*phot.* A de la planche) un cortex bien différencié entourant une large zone médullaire; les gonades irradiées (*phot.* B et C de la planche) sont de taille très réduite et en majeure partie constituées de cellules germinales en dégénérescence, de cellules pycnotiques mêlées à de petites cellules et d'un stroma lacunaire; on ne reconnaît pas d'organisation corticale (çà et là seulement persistent des restes d'épithélium germinatif) ni de formation

testiculaire; bien que la destruction n'ait pas été totale (des doses plus élevées seront sans doute nécessaires pour l'obtenir), il est cependant probable que ces gonades fortement lésées n'ont pu exercer d'activité endocrine ou que leur fonctionnement a été gravement perturbé. Malgré cela, les organes génitaux externes de ces embryons irradiés se sont développés (*fig.* 2 *c*) comme ceux des témoins (*fig.* 2 *b*) et présentent une structure microscopique normale (*phot.* D de la planche).

L'ensemble des résultats, concordants, des deux catégories d'expériences qui viennent d'être relatées, indique que les ébauches des organes génitaux externes des embryons d'Orvet doivent être capables de se développer et de se différencier d'une manière normale en l'absence des glandes génitales. Nous poursuivons ces expériences dans le but d'obtenir une radionécrose totale des glandes génitales.

Nos résultats sont à rapprocher de ceux récemment relatés par J.-P. Dufaure (7) qui rapporte avoir détruit les ébauches gonadiques de très jeunes embryons de *Lacerta vivipara* avec de faibles doses de rayons X. (Ces doses ne sont pas indiquées, mais pour 40 kV, 14 mA et 35 cm de distance fenêtre de sortie-embryon, elles doivent être de l'ordre de 250 à 350 r/mn); l'auteur décrit un développement des phallus dans le sens mâle (à l'exception d'un cas), avec cependant des variations de taille et conclut au développement anhormonal des tubercules génitaux de type mâle.

(*) Séance du 8 décembre 1965.
(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M.-C. Lefebvre.
(2) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2721.
(3) A. Raynaud et J. Raynaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4853.
(4) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4822.
(5) A. Raynaud, *Hormones in development*, p. 261-288, in *Techniques in endocrine research*, Academic Press, 1963.
(6) A. Raynaud, et M. Frilley, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 54.
(7) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1735.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, 20, rue des Moulins, Sannois, Val d'Oise.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude autoradiographique après marquage par la thymidine tritiée des dérivés de la crête neurale troncale chez l'Amphibien Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de M. **Pierre Chibon**, présentée par M. Louis Gallien.

La nageoire dorsale, le mésenchyme, les cellules de Rohon-Béard, les ganglions rachidiens, les cellules pigmentaires du tronc, dérivent entièrement de la crête neurale. Les cellules de la gaine de Schwann sont issues pour la plupart de la moelle épinière, mais une première génération de celles-ci dérive de la crête neurale (avant le stade 35). Les ganglions sympathiques et les cellules chromaffines ne se différencient qu'au moment de la métamorphose; ils sont également issus de la crête neurale.

Les travaux de Raven [(1), (2)], Detwiler (3), Dushane (4), ont montré que, chez les Amphibiens, la nageoire dorsale, le mésenchyme, les ganglions rachidiens, les cellules pigmentaires et les cellules de Rohon-Béard de la moelle épinière dérivent de la crête neurale.

L'origine des cellules de la gaine de Schwann restait controversée. Selon Raven, elles seraient issues du tube nerveux, et selon Detwiler et Kehoe (5) de la crête neurale. Depuis Balfour (6), on considère que les sympathogonies donnent naissance, à la fois, au système nerveux sympathique et aux cellules chromaffines, mais l'origine de ces sympathogonies demeurait incertaine : elles seraient issues, soit du tube nerveux lui-même, soit du mésenchyme, soit de la crête neurale.

La méthode de marquage par la thymidine tritiée (Chibon) (7) associée à des ablations, permet d'apporter des informations plus précises sur les points incertains ou controversés. Une première série de résultats a été obtenue pour la crête neurale céphalique (8).

Nous avons étendu les investigations à la crête neurale troncale, en pratiquant toujours des opérations bilatérales et totales, c'est-à-dire que nous avons, soit enlevé totalement les crêtes neurales droite et gauche, soit remplacé la totalité de ces deux crêtes neurales par des crêtes neurales troncales marquées, provenant de neurulas issues elles-mêmes de blastulas ayant reçu une injection de thymidine tritiée. La nécessité de pratiquer des ablations totales entraîne une sévère mortalité parmi les opérés. Très souvent la fermeture du tube nerveux ne se fait pas et l'embryon se cytolyse au bout de 2 ou 3 jours. Il reste que les embryons qui parviennent à cicatriser et qui atteignent le stade 38 (prise de nourriture) (Table Gallien et Durocher) (9), permettent une très bonne étude, car les possibilités de régulation à partir des fragments de la crête neurale laissés en place sont alors nulles dans toute la région moyenne du tronc.

Par ailleurs, les greffes bilatérales de crêtes neurales troncales marquées se révèlent relativement aisées : la cicatrisation se produit normalement

dans 60 à 70 % des cas, et permet la formation de larves parfaitement normales. Sur ces larves, les autoradiographies montrent des territoires marqués, qui sont dérivés des crêtes neurales implantées.

1. *Ablations.* — Après ablation bilatérale totale des crêtes neurales troncales, on obtient des larves qui, au stade 38, sont totalement dépourvues de nageoire dorsale et sont très peu pigmentées : seules les parties tout à fait antérieure et postérieure montrent des chromatophores.

Les coupes effectuées dans ces larves montrent une très forte réduction du mésenchyme, entraînant la soudure des deux masses somitiques qui forment un large pont au-dessus de la moelle épinière, une réduction de la moelle épinière et en particulier l'absence des cellules de Rohon-Béard. On observe également une très forte réduction du nombre des ganglions rachidiens. Le tableau I exprime les résultats obtenus sur quatre individus représentatifs de l'ensemble des 17 opérations effectuées.

TABLEAU I.

Répartition des ganglions rachidiens après ablation bilatérale des crêtes neurales troncales.
(Quatre cas expérimentaux).

	N° des somites.														
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
Ablation du second tiers de la C. N. troncale	+	+	+	o	o	o	o	+	+	+	+	+			
	+	+	+	o	o	o	+	+	+	+	+	+	+		
Ablations totales	+	o	o	o	o	o	o	o	o	+	+	+	+		
	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	+	+			

Le signe + indique que les deux ganglions rachidiens du somite considéré sont présents.
Le signe o indique que les ganglions rachidiens sont absents.

Il est à noter que même dans les régions totalement dépourvues de ganglions, les nerfs rachidiens possèdent des cellules de Schwann.

Les ganglions sympathiques et les cellules chromaffines se différencient beaucoup plus tard : ces deux formations apparaissent chez les témoins seulement lors de la métamorphose. Six larves issues de neurulas ayant subi l'ablation bilatérale totale des crêtes neurales troncales ont pu être élevées jusqu'aux stades 55 *b* et 55 *c* (fin de la métamorphose). La présence, chez ces larves, d'une nageoire dorsale incomplète, leur pigmentation et aussi la présence de ganglions rachidiens petits et irrégulièrement disposés, indiquent que chez ces larves l'ablation des crêtes neurales n'avait pas été absolument totale, ce qui explique la cicatrisation et la survie des larves qui ont pu s'alimenter et atteindre la métamorphose.

L'étude de ces six larves montre que les régions dépourvues de nageoire dorsale et de ganglions rachidiens (dérivés connus de la crête neurale) sont aussi dépourvues de ganglions sympathiques et de cellules chromaffines.

2. *Greffes.* — Après greffe de crête neurale troncale marquée, les autoradiographies montrent des cellules marquées dans l'épithélium et le mésenchyme de la nageoire dorsale, dans le mésenchyme qui entoure la moelle épinière et les somites, ainsi que dans la partie dorsale de la moelle épinière. Les cellules de Rohon-Béard, en particulier, sont intensément marquées, de même que les ganglions rachidiens. Les mélanophores situés sous l'épiderme ou au plafond de la cavité générale apparaissent marqués.

Dans ces opérations, on remarque des cellules de Schwann marquées : la proportion de celles-ci est d'autant plus élevée que la larve est plus jeune; elles apparaissent au stade 30, et c'est entre le stade 30 (larve possédant trois paires de bourgeons branchiaux) et le stade 35 (éclosion) qu'elles sont le plus nombreuses; ensuite leur nombre diminue.

Enfin, on trouve chez ces larves des cellules marquées sous la partie ventrale de la chorde dorsale, au voisinage de l'aorte : leur forme arrondie permet de les distinguer à coup sûr des cellules de Schwann. Leur localisation est exactement celle des futurs ganglions sympathiques.

En résumé, les opérations pratiquées permettent de confirmer l'origine, à partir de la crête neurale troncale, de la nageoire dorsale, du mésenchyme, des cellules de Rohon-Béard, des cellules pigmentaires et des ganglions rachidiens.

En ce qui concerne les cellules de la gaine de Schwann, nos résultats montrent que selon les observations et les conclusions de Raven, la plupart de celles qu'on observe chez les larves âgées, ne dérivent pas de la crête neurale, mais de la moelle épinière elle-même; cependant, grâce au marquage nucléaire de la crête neurale, nous avons pu mettre en évidence chez les larves jeunes, l'existence d'une première génération de cellules de Schwann, qui sont issues de la crête neurale entre les stades 30 et 35. C'est après le stade 35, que les cellules de Schwann issues de la moelle épinière deviennent de plus en plus nombreuses. Cette observation confirme celle de Triplett [10], qui après des greffes interspécifiques de crête neurale, avait constaté que les cellules de Schwann issues du greffon, deviennent de plus en plus rares lorsque les larves vieillissent.

Enfin, nos résultats concernant les ganglions sympathiques et les cellules chromaffines montrent une identité dans l'origine et la différenciation de ces deux formations. Leur origine commune à partir de la crête neurale est démontrée par la présence de cellules marquées près de l'aorte au stade 38 après greffe de crête neurale marquée, et l'absence de ces deux formations chez les larves en fin de métamorphose à la suite d'ablations suffisamment larges des crêtes neurales.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) CHR. P. RAVEN, *Arch. Entw. Mech.*, 134, 1936, p. 122-146.
(2) CHR. P. RAVEN, *J. Comp. Neur.*, 67, 1937, p. 221-240.
(3) S. R. DETWILER, *Amer. J. Anat.*, 61, 1937, p. 63-94.
(4) G. P. DUSHANE, *J. Exp. Zool.*, 78, 1938, p. 485-503.
(5) S. R. DETWILER et K. KEHOE, *J. Exp. Zool.*, 81, 1939, p. 415-435.
(6) F. M. BALFOUR, *Monograph of the development of elasmobranch fishes*, London, 1878.
(7) P. CHIBON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4508.
(8) P. CHIBON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3624.
(9) L. GALLIEN et M. DUROCHER, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 47, 1957, p. 97-114.
(10) E. L. TRIPLETT, *J. Exp. Zool.*, 138, 1958, p. 283-311.

(*Laboratoire d'Embryologie de la Faculté des Sciences de Paris,
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

HISTOCHIMIE. — *Modifications histoenzymologiques au sein de la substance blanche et au niveau des parois vasculaires pendant la maturation du cerveau de Rat* (1). Note (*) de Mme ÉDITH FARKAS-BARGETON, présentée par M. Robert Debré.

Mise en évidence par des méthodes histoenzymologiques d'un accroissement de l'activité des déshydrogénases et de l'ATPase dans la glie de la substance blanche au cours de la myélinisation et d'une maturation de l'équipement enzymatique des parois vasculaires dans le cerveau du rat nouveau-né.

Une modification dans l'activité des déshydrogénases au cours de la myélinisation a déjà été mise en évidence avec des méthodes histochimiques par Friede (4) et Van Houten (6).

L'augmentation de l'activité des estérases carboxyliques non spécifiques et des phosphatases acides au cours de la même période a été démontrée chez le Rat par E. Farkas-Bargeton et A. G. E. Pearse (3).

Ce travail, poursuivi par l'étude de l'évolution de diverses déshydrogénases ainsi que de l'ATPase dans la substance blanche hémisphérique et dans les parois vasculaires chez des rats nouveau-nés, est rapporté ici.

Les déshydrogénases étudiés sont : la succinique, malique, isocitrique, glucose-6-phosph., 6-phosphogluconique, lactique, α-glycérophosphate, β-hydrobutyrique D. ainsi que les NADH et NADPH tétrazolium réductases.

MÉTHODES. — Les colorations histoenzymologiques ont été effectuées sur coupes au cryostat, pour les déshydrogénases, le sel de tétrazolium dont on s'est servi a été le nitro BT. Les techniques de Wachstein et Meisel et celle de Padykula ont été utilisées pour colorer l'activité de l'ATPase.

RÉSULTATS. — *Rat de 2 jours.* — *a. Substance blanche :* Il n'y a, à cet âge, qu'une très discrète activité déshydrogénasique diffuse dans la substance blanche des hémisphères cérébraux et cérébelleux. On ne peut pratiquement pas identifier à ce stade d'activité localisée dans le cytoplasme des cellules gliales. Les colorations myéliniques et lipidiques montrent une absence complète de myéline à cet âge.

b. Vaisseaux : Contrairement au sujet adulte il n'y a, à cet âge, ni activité en déshydrogénase, ni en ATPase dans la paroi des capillaires au sein de la substance blanche et que de très rares vaisseaux corticaux pénétrant directement des espaces méningés révèlent une activité pour ces enzymes. Il est à noter que les vaisseaux méningés ainsi que les vaisseaux intracérébraux de gros calibre révèlent dès la naissance un équipement enzymatique comparable à celui de l'adulte.

Rat de 9 jours. — *a. Susbstance blanche :* L'activité des déshydrogénases devient nettement visible dans le cytoplasme et les prolongements des cellules gliales dans toute l'étendue de la substance blanche cérébrale et cérébelleuse. Dès ce stade, l'activité de la glucose-6 ph. D. est plus forte

que celle des autres déshydrogénases. Des enzymes dépendant de la coenzyme I, c'est la lactique D. dont l'activité est la plus intense. A cet âge apparaît également une très forte activité en ATPase à distribution à la fois diffuse et tachetée. Aucune gaine myélinique nettement colorable ne peut encore être notée dans les hémisphères, à l'exception de gaines situées autour du noyau dentelé du cervelet.

b. Vaisseaux : Les activités enzymatiques étudiées sont peu modifiées par rapport à celles du rat de 2 jours.

Rat de 11 *jours. — a. Substance blanche :* L'activité en déshydrogénases s'accroît considérablement au sein du cytoplasme et des prolongements des cellules gliales, en même temps qu'augmente le nombre des éléments gliaux actifs. L'activité de l'ATPase semble évoluer parallèlement à celle des déshydrogénases. Des gaines myéliniques sont maintenant colorables dans le stratum sagittale externe, le pédoncule thalamique dorsal, la capsule interne et externe, la couronne rayonnante, la substance blanche de la corne d'Ammon et l'axe blanc des lamelles cérébelleuses. Alors qu'il n'y a pas encore de myéline dans les fibres du corps calleux, le stratum sagittale interne et la commissure antérieure. Il est à noter que les activités enzymatiques sont plus intenses et le nombre des cellules gliales actives plus grand, dans les régions où la myélinisation est apparente.

b. Vaisseaux : Le nombre des petits vaisseaux intracérébraux révèlant une activité en déshydrogénases et en ATPase dans leurs parois, augmente légèrement.

Rat de 20 *jours. — a. Substance blanche :* Le nombre des cellules gliales actives est encore accru par rapport au stade précédent pour toutes les activités enzymatiques étudiées et cela dans toute l'étendue de la substance blanche hémisphérique, qui révèle d'ailleurs partout la présence de gaines myéliniques, à l'exception de la région du stratum sagittale interne où l'activité des déshydrogénases reste faible.

b. Vaisseaux : Un plus grand nombre de parois capillaires deviennent visibles sur les préparations enzymatiques pour les déshydrogénases et l'ATPase, les activités au microscope optique sont localisées à l'endothélium. Quant aux vaisseaux plus volumineux, toutes les couches de leurs parois semblent révéler une activité pour les déshydrogénases étudiées. Seule l'activité de la glucose-6 ph. et de la 6-ph.-gluc. D. est absente de la média. Quant à l'ATPase elle est active dans la musculeuse et dans ce qui semble être en microscopie optique, la couche endothéliale. L'apparition des contours vasculaires sur les préparations pour les déshydrogénases permet d'affirmer que les cellules gliales actives pour ces enzymes chez le Rat, ne sont pas seulement les cellules oligogliales mais aussi des astrocytes, puisqu'on peut nettement identifier l'activité enzymatique dans les pieds vasculaires caractéristiques de ceux-ci, conformément à ce qui a été constaté par Sotelo (⁹).

Rat adulte. — *a. Substance blanche :* Toutes les activités enzymatiques étudiées ont considérablement diminué dans les cellules gliales de la substance blanche par rapport à celles du rat de 9, 11 et 20 jours. Cette diminution porte aussi bien sur l'intensité des activités enzymatiques que sur le nombre et la taille des cellules gliales actives. Par contre, les cylindraxes sont devenus nettement visibles, alors qu'ils ne l'étaient pas chez le sujet jeune. Il est à noter que l'activité de la succino D. est extrêmement faible dans la glie de la substance blanche du rat adulte, de même que celle de la β-hydrobutyrique D., qui a pratiquement disparu de la glie, alors que ces deux enzymes étaient très actives lors de la myélinisation. Les déshydrogénases du cycle du pentose et la NADPH réductase (coenzyme au sein de ce cycle) révèlent dans la glie de la substance blanche du rat adulte, une coloration plus intense que dans la substance grise, à l'inverse des autres déshydrogénases étudiées. L'activité de l'ATPase est également considérablement diminuée dans la glie.

b. Vaisseaux : L'activité des parois vasculaires en déshydrogénases et ATPase s'est développée, tout le réseau capillaire est maintenant visible, ce qui donne une densité vasculaire sur les préparations enzymatiques bien supérieure à celle du rat de 20 jours.

Conclusion. — Cette étude confirme l'accroissement considérable de l'activité des déshydrogénases et de l'ATPase au sein de la substance blanche au cours de la myélinisation. Ces faits confirment les résultats histochimiques partiels obtenus par Friede et ceux de Van Houten au niveau du faisceau pyramidal du Rat, ainsi que les résultats de Lehrer et Bronstein ([7]), d'une part, et ceux de Mossakowski et coll. ([8]) d'autre part, obtenus sur culture de tissus.

Toutefois, un décalage dans le temps a pu être constaté dans l'évolution des diverses activités enzymatiques étudiées dans ce travail et celles étudiées dans un travail précédent ([3]). Ainsi les phosphatases acides et des estérases carboxyliques non spécifiques apparaissent dans la glie de la substance blanche dès le 3e jour, pour disparaître ou diminuer vers le 20e jour alors que l'activité des déshydrogénases est maximale.

Une évolution différente dans le temps a été également notée pour la maturation des diverses activités enzymatiques étudiées, présents dans les parois vasculaires. Ainsi l'endothélium des capillaires et des artérioles présente une activité en phosphatases alcalines et en estérases carboxyliques dès la naissance alors que l'activité des déshydrogénases et l'ATPase n'apparaît dans la paroi de la plupart des capillaires qu'à partir du 20e jour. L'activité en phosphatases alcalines des vaisseaux a d'emblée une distribution et une intensité comparable à celle de l'adulte alors que celle des estérases carboxyliques, d'abord localisée à l'endothélium des capillaires apparaît dans les péricytes à partir du 11e jour pour s'accentuer ensuite progressivement à ce niveau jusqu'à l'âge adulte, alors qu'elle disparaît

dans l'endothélium capillaire. Quant aux phosphatases acides, leur activité reste toujours localisée comme chez l'adulte dans les péricytes.

Toutefois, les modifications de l'activité enzymatique constatées dans les parois vasculaires, n'évoluent pas en même temps dans toutes les parties du S. N. considéré mais présentent une maturation plus avancée dans les zones phylogénétiquement plus anciennes.

Une maturation des capillaires intracérébraux a déjà été notée par Tani et Ishii ([10]) dans une étude faite au microscope électronique. Ces auteurs ont mis en évidence un développement de la membrane basale chez le Rat entre la naissance et le 15e jour. Torack et Barrnett ([11]) ont pu situer, sur des préparations enzymatiques examinées au microscope électronique, l'activité de l'ATPase chez le rat adulte au sein de cette membrane basale. L'apparition post-natale de l'activité ATPasique des capillaires doit donc être mise en parallèle avec le développement tardif de la membrane basale. L'hypothèse d'une relation entre l'apparition des déshydrogénases et le développement de la membrane basale peut également être soulevée.

Développement de la membrane basale et maturation enzymatique au niveau des parois capillaires, sont probablement des facteurs déterminants dans la régulation de la perméabilité vasculaire et expliquent probablement la grande perméabilité de la barrière hématoencéphalique chez les sujets immatures.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

([1]) Travail effectué à l'aide d'une subvention I.N.S.E.R.M.

([2]) G. B. Ansell, *Int. Neurochemical Conference*, Oxford, 25-30 juillet 1965.

([3]) E. Farkas-Bargeton et A. G. E. Pearse, *J. Neurol. Sc.*, 2, 1965, p. 213.

([4]) R. L. Friede, *J. Neurochem.*, 4, 1959, p. 101.

([5]) R. L. Friede, *J. Neurochem.*, 8, 1961, p. 17.

([6]) W. Van Houten, *Akademisch Proeschrift*, Amsterdam, 1965.

([7]) G. M. Lehrer et B. Bornstein, *Int. Neurochemical Conference*, Oxford, 25-30 juillet 1965.

([8]) M. J. Mossakowski, Z. Krasnicka et K. Renkawek, *Neuropatologie Polska*, 3, 1965, p. 245.

([9]) C. Sotelo, R. Wegmann, *Acta Histochem.*, 18, 1964, p. 125.

([10]) E. Tani et S. Ishii, *Acta Neuropathologica*, 2, 1963, p. 253.

([11]) M. Torack et R. J. Barrnett, *J. Neuropathology and Exp. Neurology*, 23, 1964, p. 46.

(*Laboratoire de Neuropathologie, Hôpital Saint-Vincent-de-Paul, 74, avenue Denfert-Rochereau, Paris, 14e.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Influence de la fréquence d'interruption des signaux sur l'intelligibilité du langage parlé.* Note (*) de M. **René Lehmann**, présentée par M. René Lucas.

1. Principe expérimental. — Il est connu que l'intelligibilité du langage parlé est pratiquement totale, dans le silence, lorsque le niveau de pression acoustique des sons émis est au moins égal à 50 dB au-dessus de 2.10^{-5} Pa. Dans ces conditions, on peut admettre que la quantité d'informations transmises est suffisante et peut-être même superflue pour permettre la compréhension totale du message transmis.

Il a paru intéressant de rechercher la variation de l'intelligibilité en effectuant une transmission périodique du message, soit dans le silence, soit dans un bruit blanc continu ou périodiquement interrompu. L'expérimentation a été conduite dans une salle sourde parfaitement silencieuse, les transducteurs utilisés étant des écouteurs électrodynamiques ayant une courbe de réponse horizontale à $\pm$ 5 dB près entre 50 et 12 000 Hz.

Les phonèmes employés ont toujours été des mots dissyllabiques d'usage courant.

Chaque série d'essais a été effectuée sur cinq sujets jeunes ayant une audition parfaite, à trois reprises différentes (soit 15 mesures), chaque mesure comprenant le passage de quatre listes de 25 mots (soit 1500 mots pour chaque point expérimental).

Les durées de la transmission et des interruptions ont toujours été égales.

2. Étude de la parole interrompue dans le silence. — Les résultats sont consignés dans la figure 1 pour des fréquences d'interruption inférieures à 10 par seconde. Cette figure montre :

a. que pour les fréquences d'interruption inférieures à 1 par seconde, l'intelligibilité est de l'ordre de 40 à 50 %;

b. que pour les fréquences d'interruption de l'ordre de 0,5 à 1 par seconde, l'intelligibilité marque un minimum situé vers 40 %. Ce résultat s'explique par le fait que la durée d'émission d'un mot dissyllabique est de l'ordre de 0,5 s et, dans ces conditions, un mot est totalement émis, soit pendant une période de transmission, soit pendant une période de non-émission;

c. que l'intelligibilité croît lorsque la fréquence d'interruption augmente et tend vers 100 % au-dessus de 10 par seconde.

3. Étude de la parole émise continuellement dans un bruit blanc interrompu. — Dans ces conditions, la parole est émise continuellement dans les écouteurs et le bruit blanc de masque qui lui est superposé est interrompu à des fréquences d'interruption variable comprises entre 0,2 et 10 par seconde. Ainsi, la parole est-elle entendue une partie

du temps dans le silence et une partie du temps dans un bruit de masque successivement émis à des niveaux de 40, 50, 60 et 70 dB, le niveau de la parole restant toujours égal à 50 dB.

Les résultats sont donnés dans la figure 2 qui montre :

a. que pour un rapport signal/bruit (S/B) élevé (supérieur à + 10 dB), l'intelligibilité est peu affectée, car le masquage est minime pendant les périodes de transmission du bruit blanc;

b. que pour un rapport S/B faible (inférieur à — 20 dB), l'intelligibilité est très affectée, car on peut admettre que le masquage est total pendant

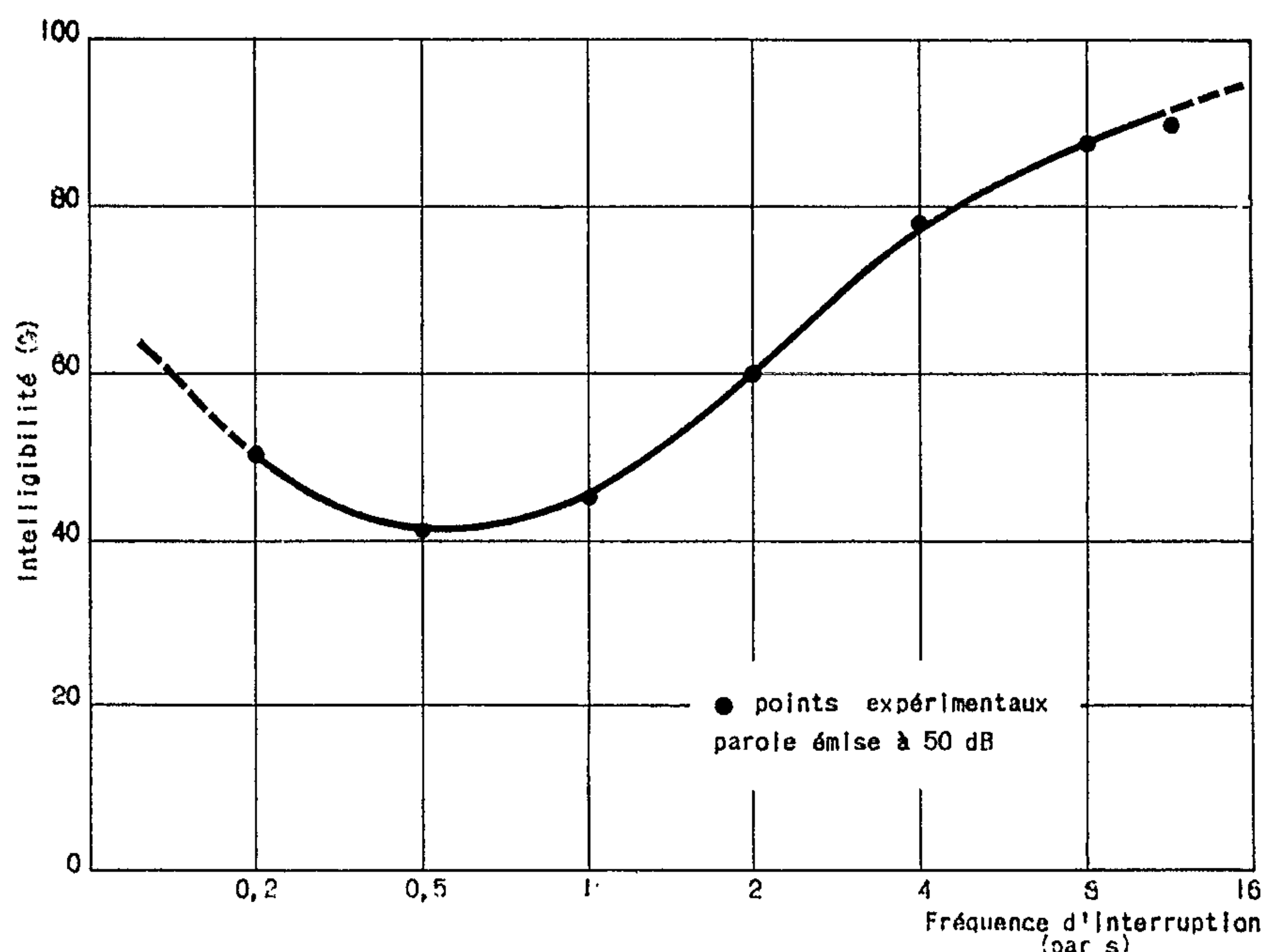


Fig. 1.

les périodes d'émission du bruit, cette influence se faisant d'autant moins sentir que la fréquence d'interruption croît (jusqu'à 8 par seconde environ);

c. que, pour des rapports S/B compris entre 0 et — 20 dB, les courbes tendent vers une droite horizontale correspondant à une intelligibilité de l'ordre de 90 % lorsque le rapport signal/bruit augmente.

On peut, d'autre part, penser que l'intelligibilité a tendance à diminuer pour des rapports S/B de l'ordre de — 20 dB lorsque la fréquence d'interruption du bruit augmente, à cause des effets cumulatifs de fatigue et de persistance du masquage.

4. Étude de la parole interrompue dans un bruit également interrompu. — Dans cet essai, le bruit est interrompu pendant les périodes d'émission de la parole et inversement. Il permet d'étudier l'action néfaste du bruit pendant les périodes de non-émission de la parole : effet de fatigue

(par comparaison avec la figure 1) et de préciser la variation de l'intelligibilité pour des périodes d'émission courtes du bruit (par comparaison avec la figure 2).

Les résultats sont fournis par la figure 3, pour des rapports S/B de + 10, — 10 et — 30 dB.

On peut dire :

a. que l'intelligibilité est toujours moins bonne dans ce cas que dans celui où aucun bruit n'est émis pendant les périodes de non-transmission de la parole. La détérioration de l'intelligibilité augmente lorsque la fréquence d'interruption croît, l'oreille se trouvant alors exposée à des

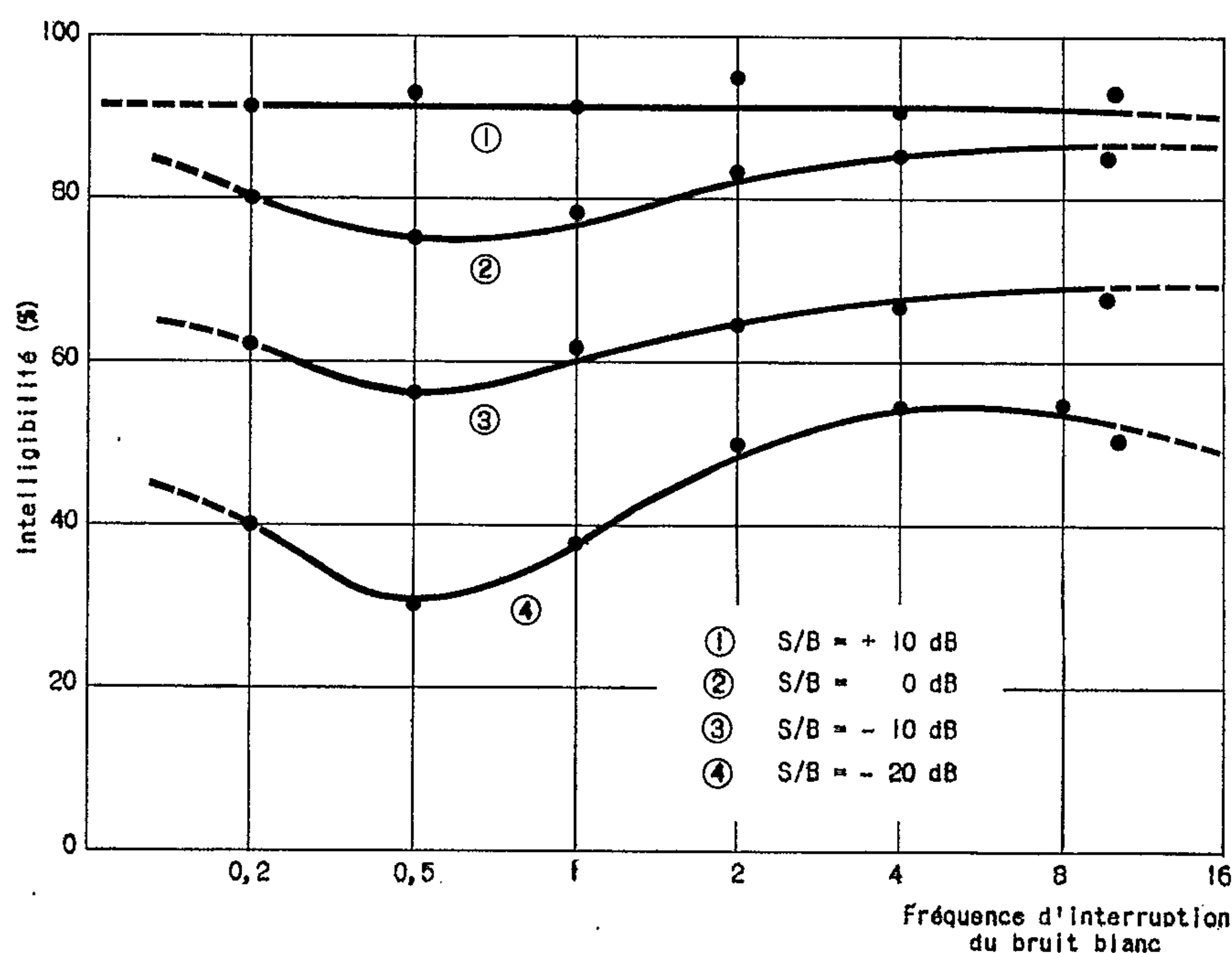


Fig. 2.

bruits intermittents de plus en plus rapprochés (la fatigue se fait de plus en plus ressentir et la récupération ne peut se faire pendant les trop courtes durées de non-émission du bruit de masque);

b. pour les faibles périodes d'interruption, les résultats sont voisins de ceux donnés par la figure 1 dont la courbe a été reportée sur la figure 3 à titre comparatif : effectivement, l'oreille peut alors, en partie, récupérer pendant les périodes de non-émission du bruit.

5. Conclusions générales. — 1° pour les fréquences d'interruption élevées, l'intelligibilité n'est vraisemblablement pas altérée si l'écoute se fait dans le silence;

2° dans les mêmes conditions, mais en présence d'un bruit de masque, l'intelligibilité est au contraire très détériorée;

3° la détérioration de l'intelligibilité augmente toujours avec la diminution du rapport S/B, surtout lorsque la fréquence d'interruption augmente;

4° l'influence du matériel phonétique employé est évidemment très importante et la détérioration pour les phrases est moins élevée que pour les mots dissyllabiques utilisés dans cette expérimentation, comme une expérimentation antérieure l'a montré;

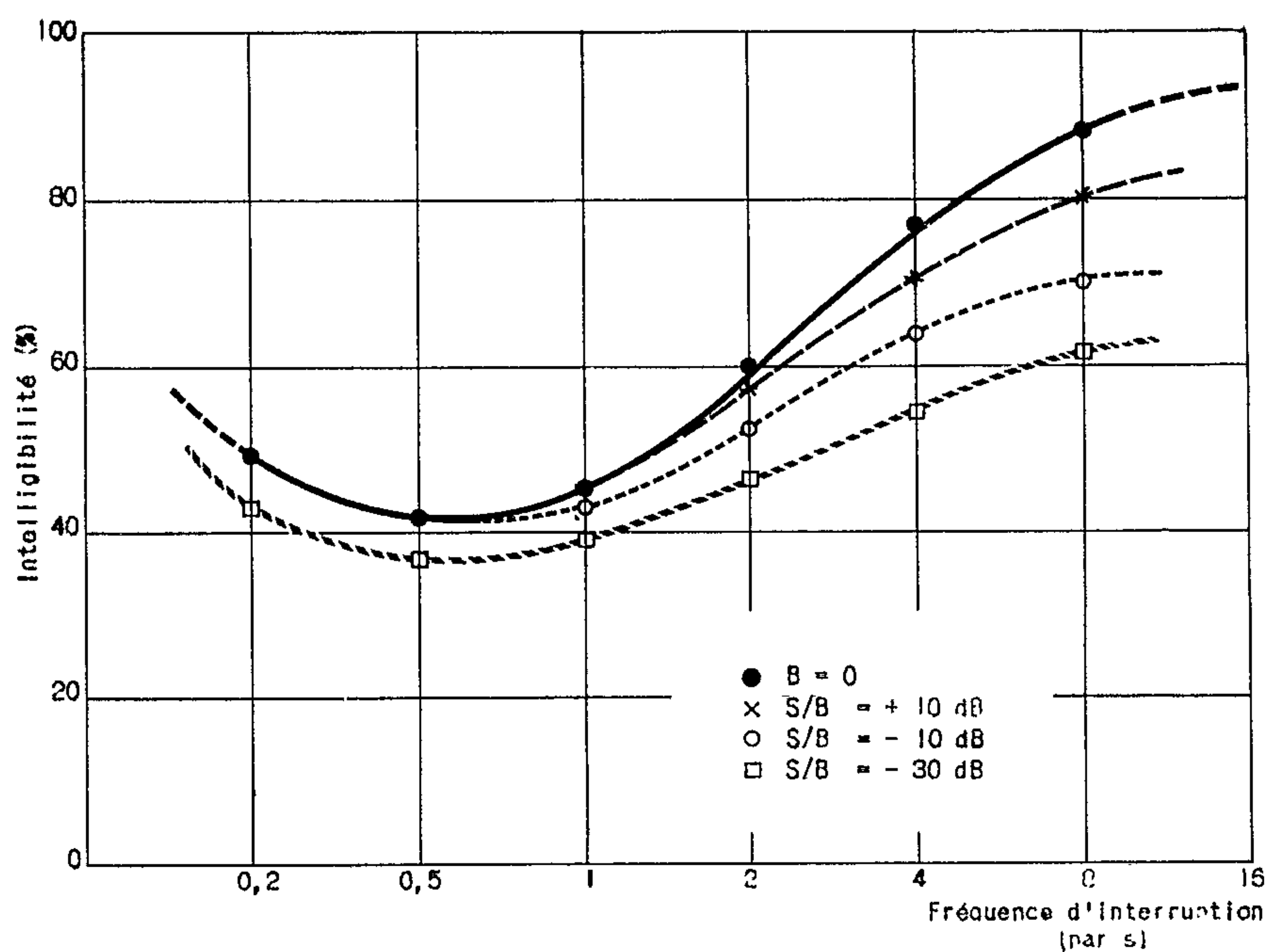


Fig. 3.

5° je pense qu'il doit être possible d'interrompre une transmission à une fréquence élevée sans perturber notablement l'intelligibilité à condition :

a. que le niveau du bruit de masque ne soit pas trop important afin que l'effet de fatigue se manifeste peu;

b. que le rapport S/B soit supérieur à 20 dB;

c. que le message soit transmis en « clair ». S'il est transmis en « code », l'intelligibilité décroît de manière très significative;

d. que le système de transmission utilisé ait une excellente réponse en régime transitoire.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) G. A. MILLER et J. C. R. LICKLIDER, *Intelligibility of interrupted speech* (*J. A. S. A.*, 1950, p. 622).

(2) R. LEHMANN, *Étude psychophysiologique de l'intelligibilité du langage* (*Annales des Télécommunications*, 1962, p. 242).

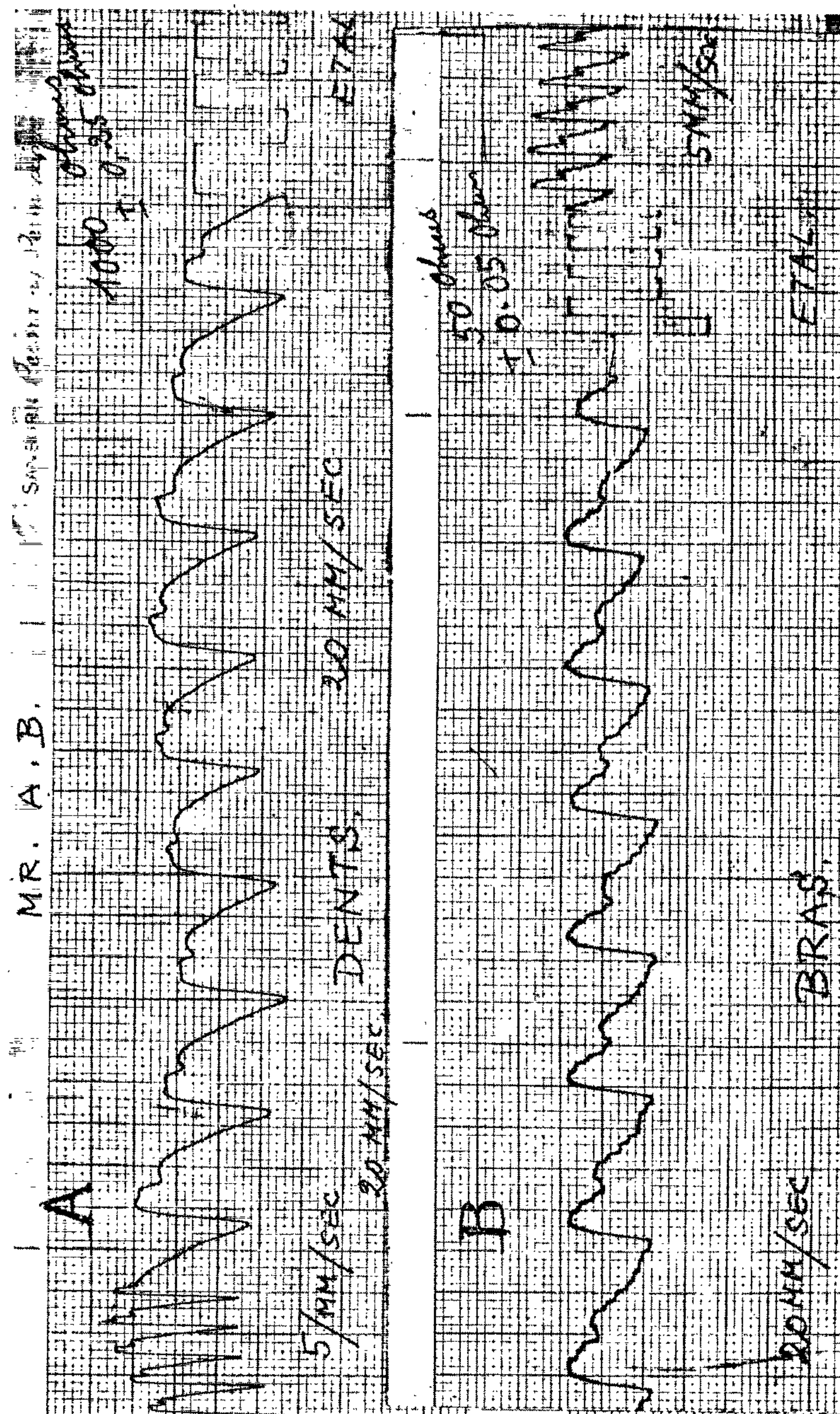
(*7, rue Vidal de la Blache, Paris, 20e.*)

RADIOPHYSIOLOGIE. — *Premier enregistrement non sanglant de la circulation artérielle gingivale et dentaire chez l'Homme par la haute fréquence.* Note (*) de MM. **André Brunhold, Jan Nyboer, Félix Djenazian, François Gaffner** et **Maurice Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

A la suite de la méthode décrite par l'un de nous, utilisant la haute fréquence (100 kc) pour enregistrer les pulsations cardiaques ou les pulsations artérielles, nous avons mis au point un procédé d'enregistrement des pulsations des artérioles dentaires et gingivales chez l'Homme. Jusqu'à présent seul avait été réussi l'enregistrement des pulsations des artères dentaires chez le Chien, et ceci uniquement en perforant les dents et en se rapprochant de la pulpe dentaire au moyen d'un conducteur métallique. Ce procédé est évidemment impossible chez l'Homme. Aussi nous nous sommes astreints à enregistrer les pulsations dentaires et gingivales en cerclant deux dents du maxillaire supérieur proche l'une de l'autre (première incisive latérale gauche et canine droite du maxillaire supérieur), de façon à avoir un contact métallique intime avec l'émail dentaire, contact qui s'effectue par une lame circulaire en acier d'environ 5 mm de diamètre tout autour de la dent, ce qui représente une bande approximativement longue de 15 mm. Cette fixation se fait sans aucune douleur pour le malade puisque seule la dent elle-même est impliquée, et la gencive n'est pas touchée. Ces deux électrodes constituent les électrodes actives où sera prélevé le courant qui sert à l'enregistrement. Il est aussi possible selon la méthode de J. Nyboer d'employer quatre électrodes, soit deux autres électrodes fixées sur d'autres dents plus externes qui sont utilisées pour l'entrée du courant de haute fréquence. Aucune de ces électrodes ne touche la gencive. Nous avons donc dans ce dispositif deux électrodes d'entrée du courant et au milieu d'elles deux électrodes de sortie. On reconnaît là, le dispositif du pont de Kelwin qui est la base de la méthode de pléthysmographie par variation d'impédance qui a été utilisée. Le détail du mécanisme de l'enregistrement est une modification de celui utilisé par J. Nyboer.

Il y a lieu d'insister sur la difficulté, mais sur la nécessité d'équilibrer soigneusement le pont de Kelwin en haute fréquence avant tout enregistrement. Les contacts dentaires doivent être très soignés et c'est la difficulté majeure. De plus ils ne doivent pas toucher la gencive. Ces deux derniers points sont parmi les plus délicats de la méthode et les plus difficiles à réaliser.

Ces appareils et amplificateurs sont reliés à un enregistreur « Sanborn » à plumes chauffantes. Il est possible d'enregistrer simultanément l'électrocardiogramme du malade. L'étalonnage pratiqué en haute fréquence nous a indiqué une résistance de $1000 \pm 0{,}25\ \Omega$ pour la gencive dans ces



A. Pulsations artérielles de la région gingivo-dentaire médiane supérieure chez un sujet normal.

B. A titre de comparaison : courbe artérielle obtenue par la même méthode chez le même patient des artères de l'avant-bras. On voit que l'onde dicrote est nettement plus haute dans la pulsation artérielle gingivale que dans la pulsation artérielle brachiale.

Enregistrement fait à deux vitesses : *a.* 5 mm/s; *b.* 20 mm/s.

L'étalonnage dans le cas de la courbe A est de 1000 ± 0,25 Ω et dans le cas de la courbe B : 50 ± 0,05 Ω.

conditions. On voit que les courbes artérielles ci-avant ont été enregistrées à deux vitesses différentes : 5 et 20 mm/s. On reconnaît immédiatement le profil caractéristique de la pulsation artérielle avec une montée brusque, un sommet plus ou moins étalé suivant les artères considérées, puis une descente lente entrecoupée d'une oscillation dicrote.

A titre de comparaison, nous donnons aussi des pulsations de l'artère cubitale enregistrées avec le même appareil de haute fréquence sur le même patient. On voit que quoique d'amplitude différente, les courbes sont analogues. Dans l'avant-bras la résistance mesurée en haute fréquence de la région était de $50 \pm 0,05\ \Omega$. L'amplification utilisée a été moindre que celle utilisée dans l'enregistrement de la pulsatilité artérielle de la gencive. Notons que ces courbes sont également analogues à celles relevées dans un tout autre domaine (la pneumologie) avec une méthode entièrement différente : la *Cinédensigraphie* (M. Marchal et M. T. Marchal) ou enregistrement des pulsations artérielles locales du parenchyme pulmonaire par photomultiplicateurs pendant la radioscopie pulmonaire d'un malade.

En ce qui concerne la circulation gingivale et dentaire par haute fréquence, c'est à notre connaissance le premier enregistrement qui ait été réussi chez l'Homme, sans intervention sanglante ni gingivale, ni dentaire. Il est évident que nous n'avons pas réussi à enregistrer les pulsations de l'artère dentaire seule, mais que nous avons avec le dispositif actuel, enregistré la circulation artérielle gingivale plus la circulation dentaire.

Intérêt de la méthode. — 1° Établissement précis du diagnostic de vitalité pulpaire (dévitalisation en champ clos par traumatisme). En effet à ce jour le « pulp-test » électrique est nettement insuffisant.

2° Diagnostic précoce des parondotopathies (troubles vasculaires avec ligament alvéolo-dentaire dégénéré).

3° Diagnostic des tumeurs des parties molles de la cavité buccale et de la face.

4° Étude locale de la vascularisation artérielle des tissus de revêtement et de soutien de la cavité buccale.

L'importance de la connaissance de la bonne circulation artérielle de la dent et de la gencive est évidente. Nous estimons que l'odonto-stomatologie pourra tirer un grand avantage de cette méthode dont l'application est indolore pour le malade, rapide et précise et *surtout non sanglante.* Les enregistrements que nous avons donnés représentent un sujet normal. Notre expérience en pathologie bucco-dentaire sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(M. M., 12, *rue Jacques Bingen, Paris,* 17e;
A. B., 164, *boulevard Haussmann, Paris,* 17e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Identification expérimentale, en microscopie optique et en microscopie électronique, des cellules à prolactine antéhypophysaires chez le Hérisson* (Erinaceus europæus *L.*). Note (*) de MM. **Christian Girod**, **Paul Dubois** et **Michel Curé**, présentée par M. Robert Courrier.

L'antéhypophyse du Hérisson renferme une catégorie cellulaire qui, en microscopie optique, présente de grosses granulations érythrosinophiles au tétrachrome d'Herlant ainsi qu'une réaction au PAS légèrement positive et qui, en microscopie électronique, apparaît avec de volumineuses granulations denses et régulières. Les particularités morphologiques de ces éléments et les circonstances de leur développement (gestation et lactation chez la femelle, castration et traitement par l'œstradiol chez le mâle) nous conduisent à les considérer comme des cellules à prolactine.

En analysant les corrélations hypophyso-testiculaires au cours du cycle annuel chez le Hérisson, nous avons montré [1] que deux types cellulaires antéhypophysaires peuvent être considérés comme des éléments gonadotropes FSH et LH(ICSH). Il existe aussi chez le mâle une troisième sorte de cellules gonadotropes antéhypophysaires, caractérisée principalement par ses grosses granulations érythrosinophiles, mais elle est réduite à quelques cellules éparses, même pendant la période d'activité génitale. Nous avons repris l'étude de cette dernière catégorie cellulaire chez la femelle, dans diverses circonstances naturelles comme la gestation et la lactation, ainsi que chez le mâle castré ou soumis à un traitement prolongé par l'œstradiol.

Matériel et méthodes d'étude. — A l'heure actuelle, nous avons examiné, en microscopie optique, les hypophyses de 60 hérissons intacts ou ayant subi divers traitements expérimentaux. Un certain nombre d'hypophyses ont également été étudiées en microscopie électronique : il s'agit de fragments de glandes prélevées, soit chez des femelles en gestation ou au 3e jour de la lactation, soit chez des mâles castrés depuis cinq

Explication des Planches.

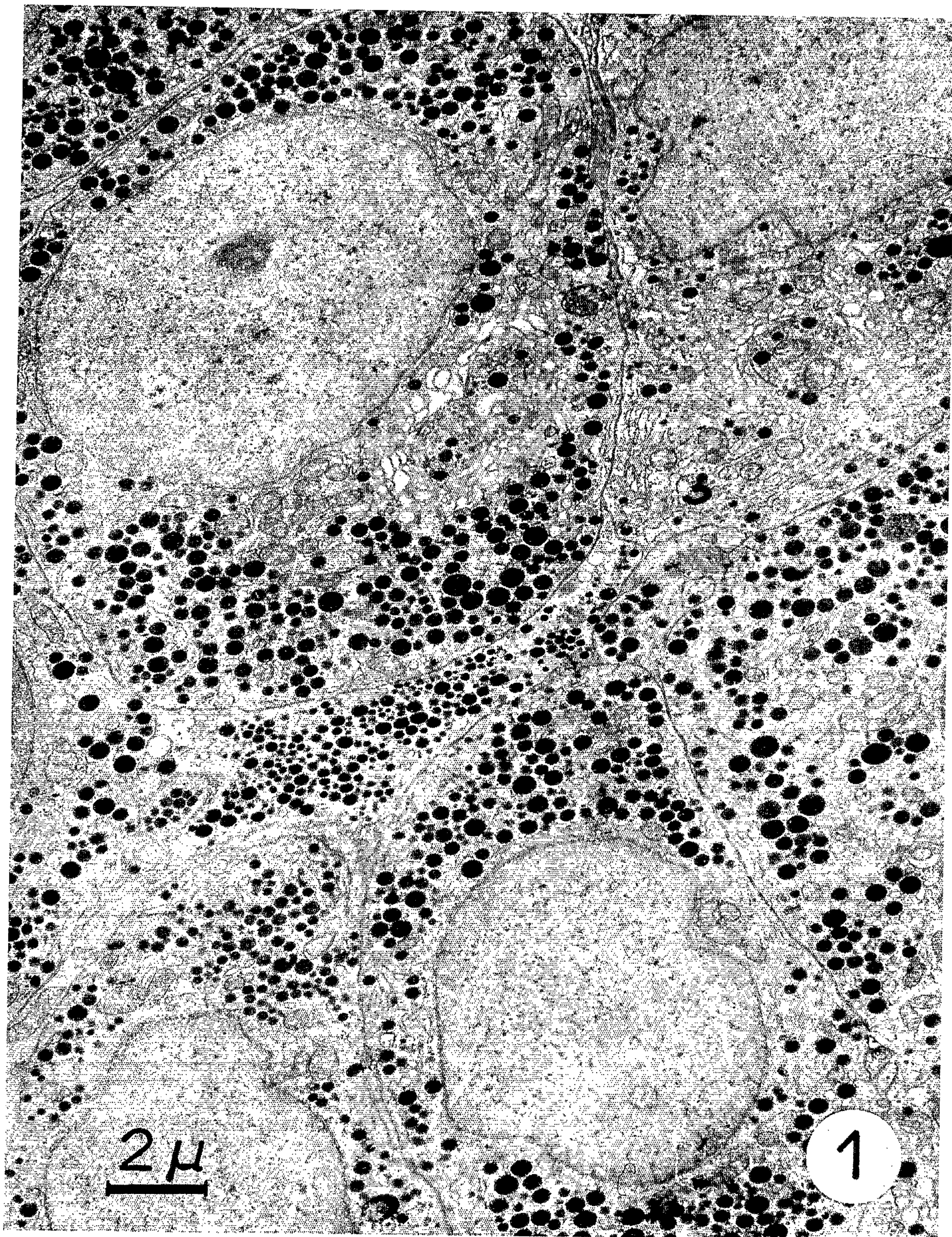
Planche I.

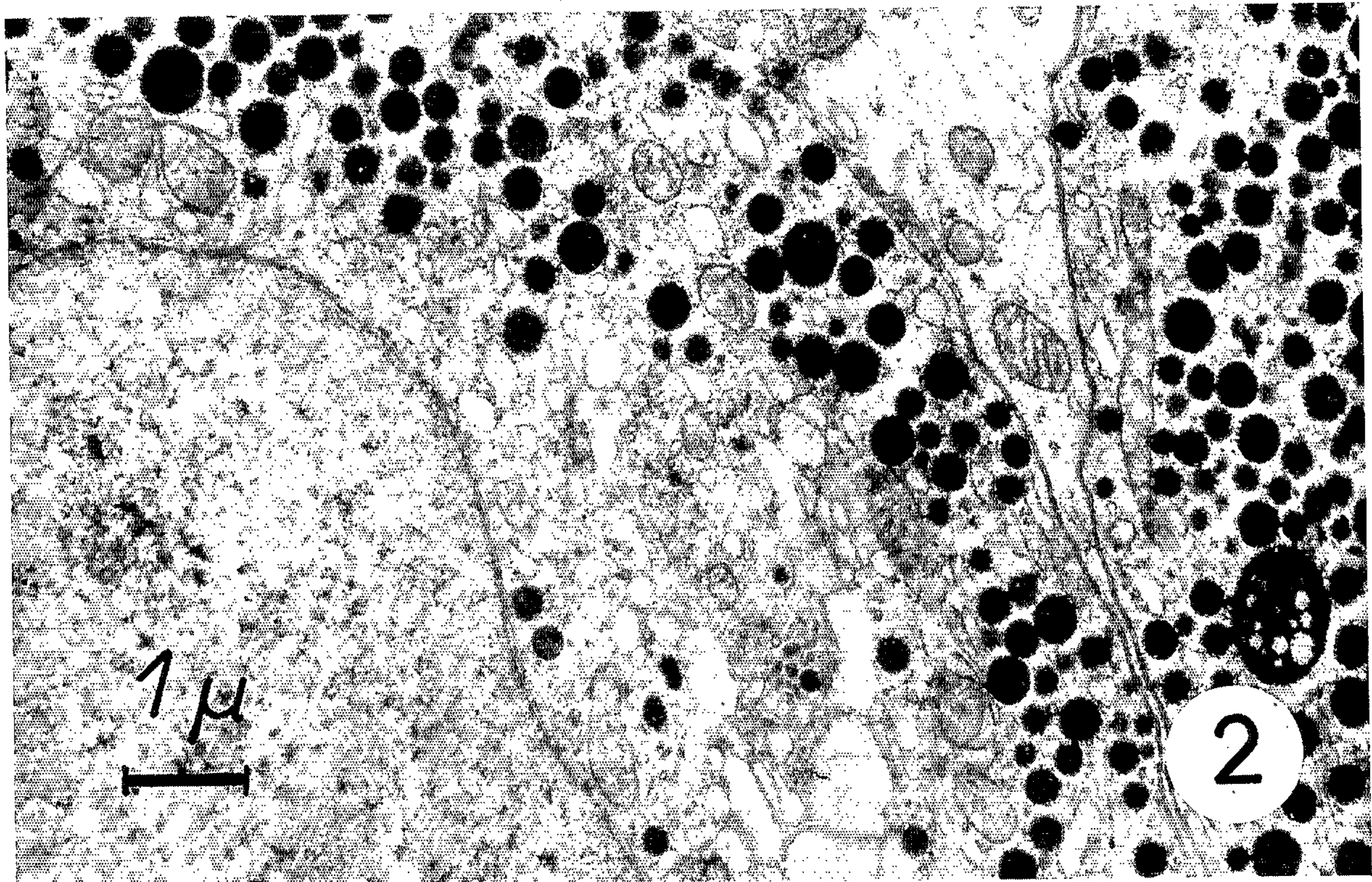
Fig. 1. — Groupe de cellules à prolactine chez une femelle de Hérisson sacrifiée au 3e jour de la *lactation*, 12 h après avoir été séparée de sa portée. (G × 8 800.)

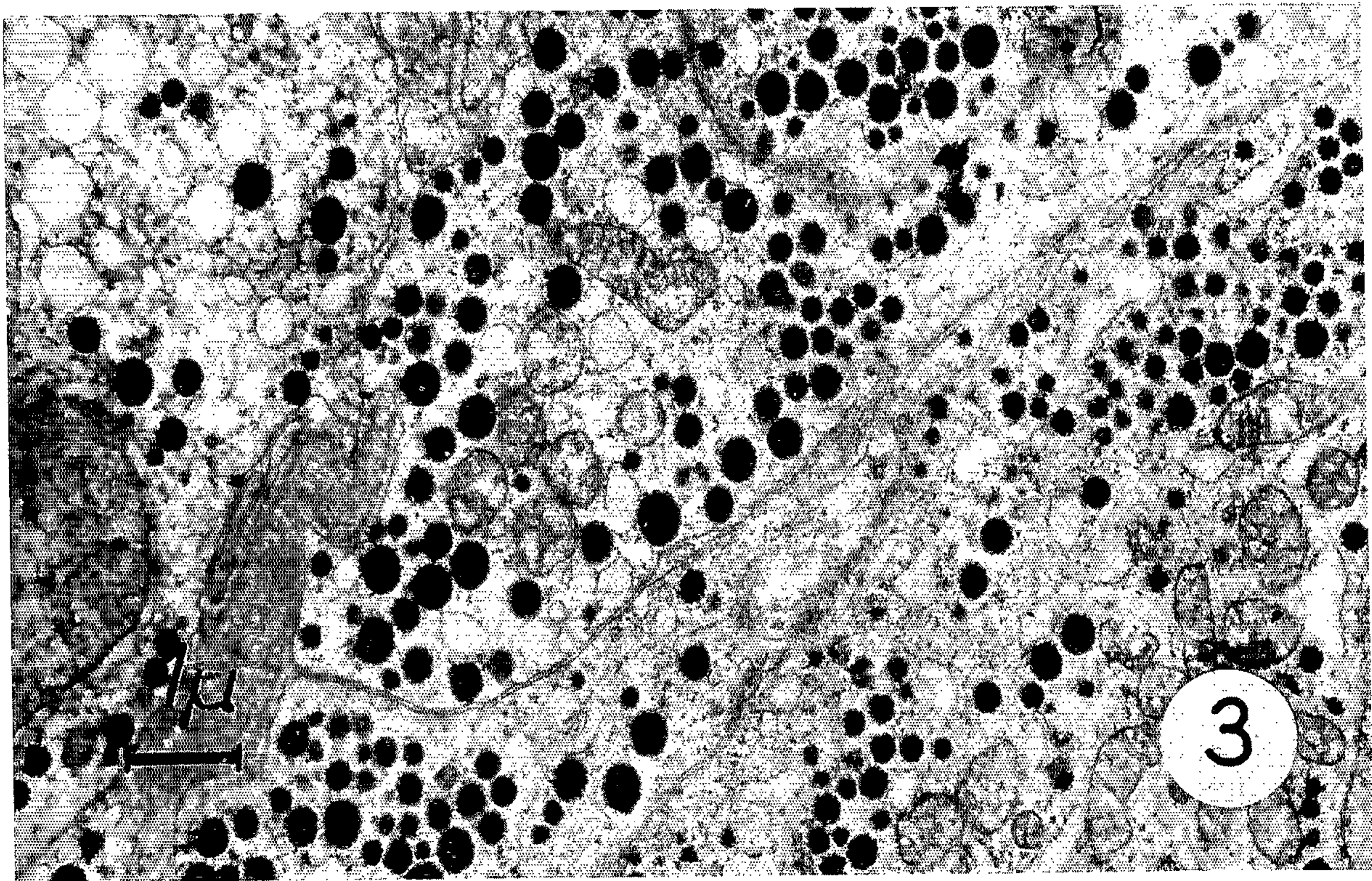
Planche II.

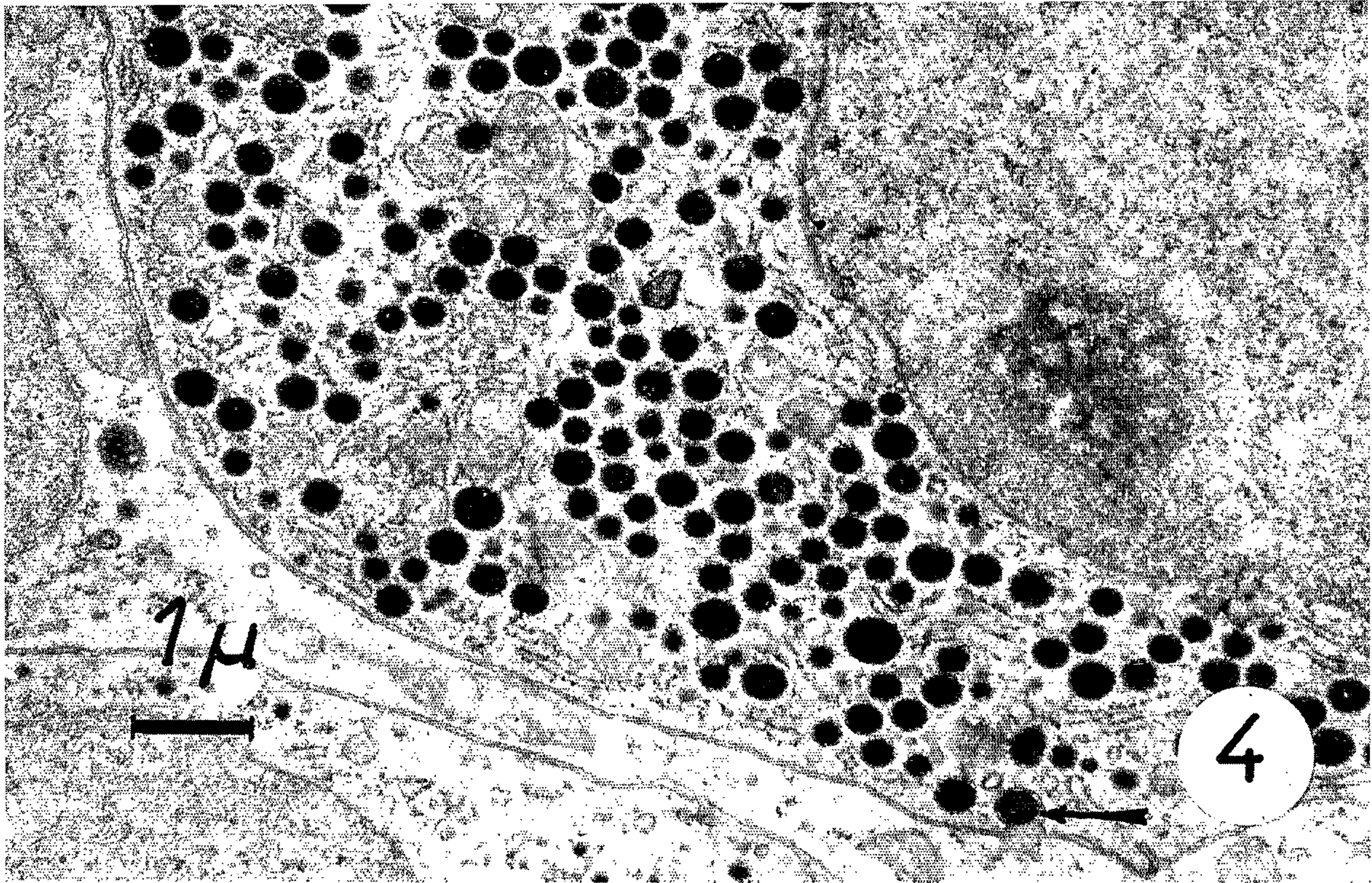
Fig. 2. — Fragments de deux cellules à prolactine chez une femelle *lactante*; dans la cellule *de gauche*, observer la répartition périphérique des granulations et le développement de l'appareil de Golgi; dans la cellule *de droite*, présence d'un lysosome. (G × 13 750.)

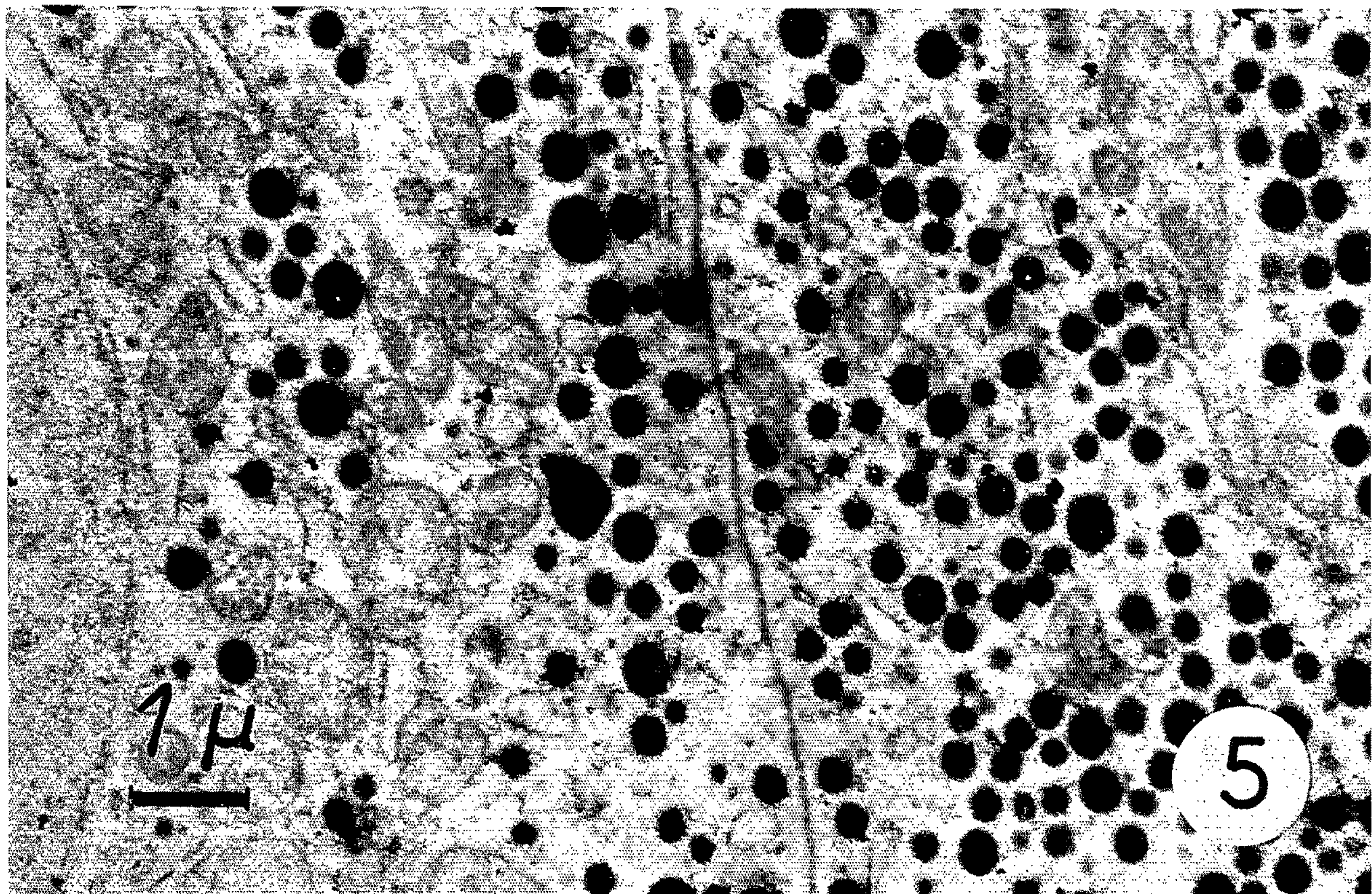
Fig. 3. — Dans la moitié *gauche* de la figure, fragments de cellules à prolactine chez une femelle au *début de la gestation*; *à droite*, fragment de cellule gonadotrope LH. (G × 13 750.)

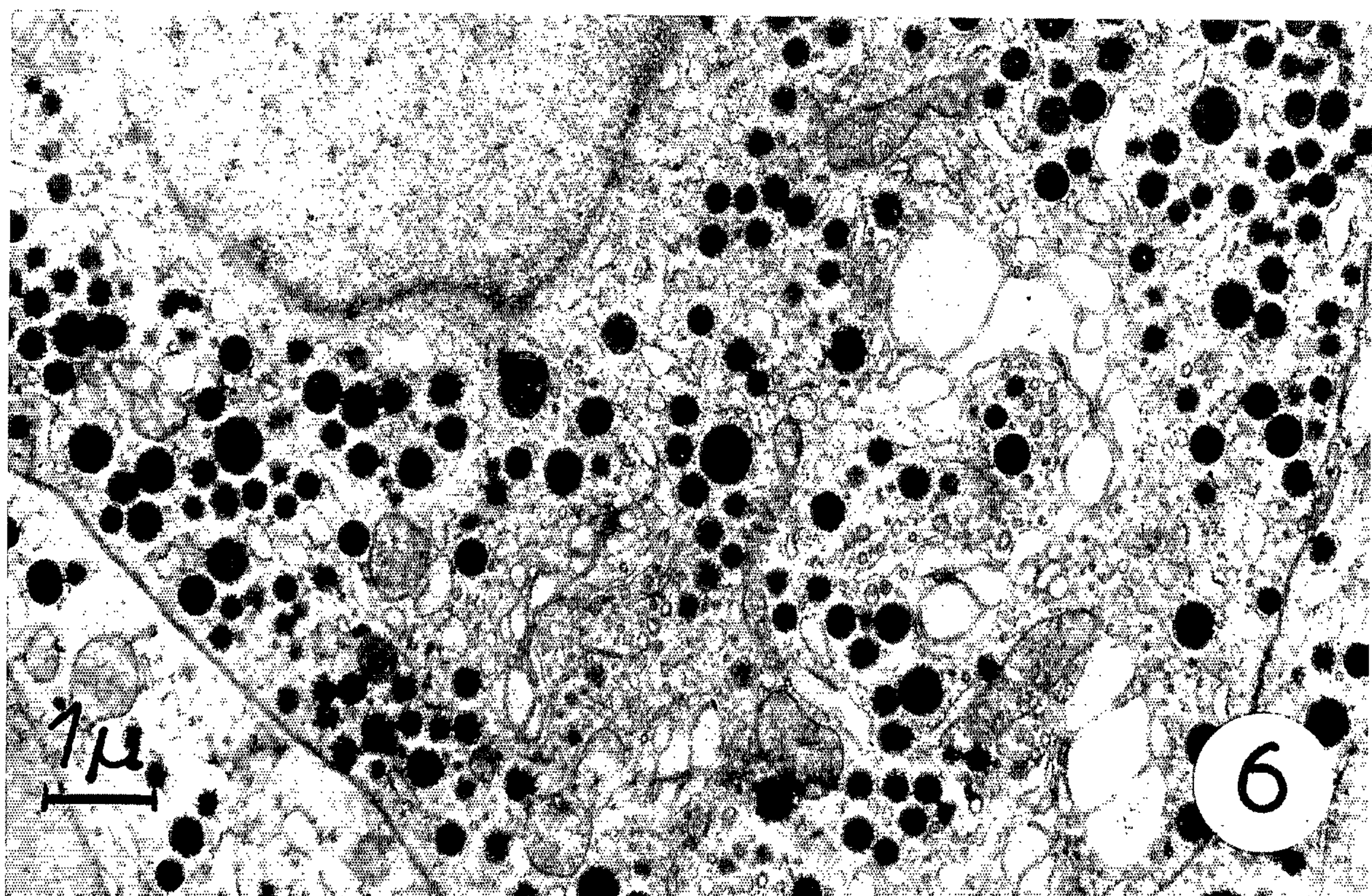

2 μ
1


1 µ
2


1µ
3


1 μ
4


1 μ
5


1µ
6

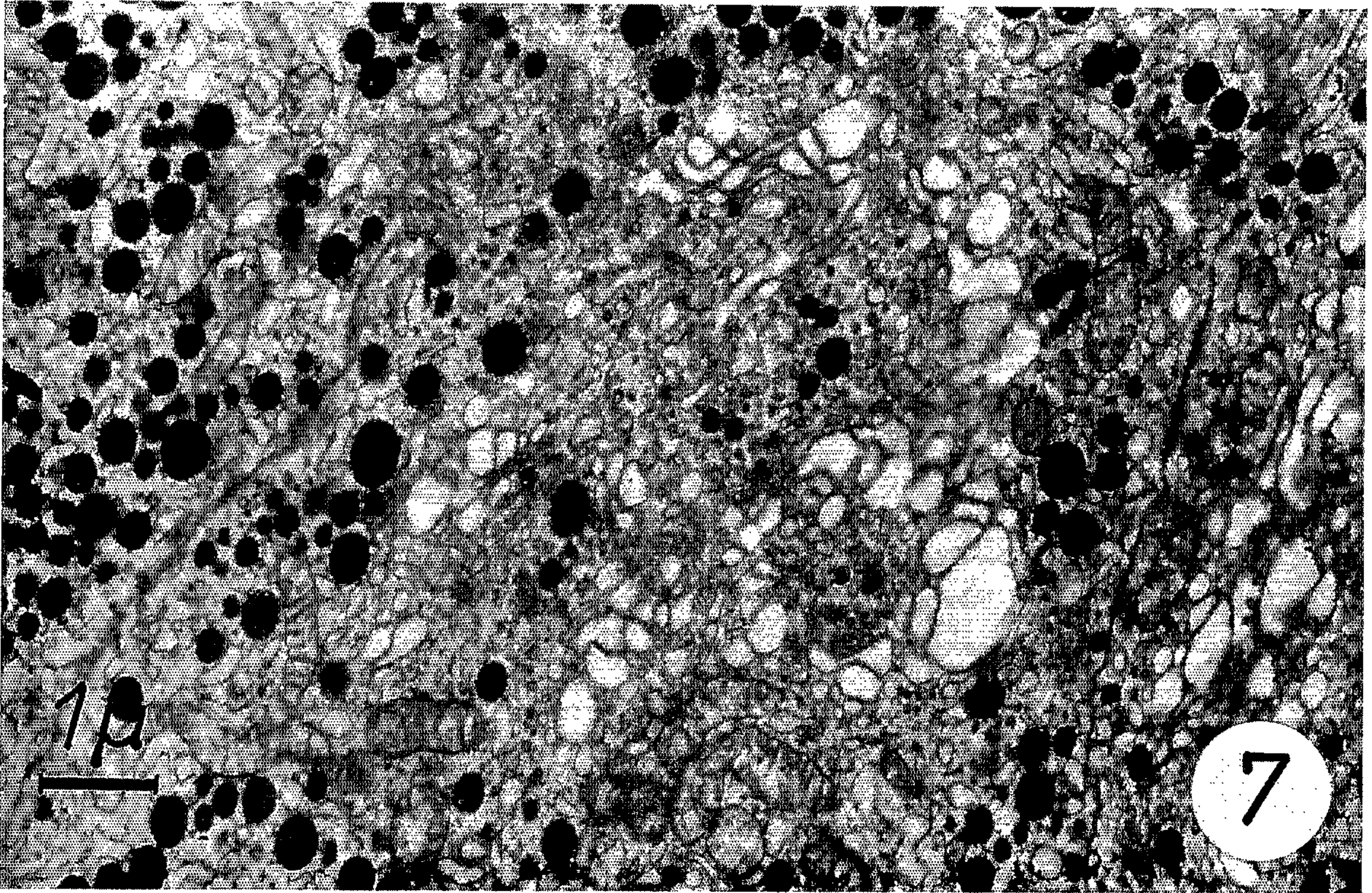

1µ
7

Planche III.

Fig. 4. — Cellule à prolactine chez un *mâle castré*; remarquer l'image d'extrusion granulaire (flèche). (G × 13 750.)
Fig. 5. — Fragments de cellules à prolactine chez un *mâle traité par l'œstradiol* pendant 21 jours. (G × 13 750.)

Planche IV.

Fig. 6 et 7. — Aspects de l'appareil de Golgi dans des cellules à prolactine chez des *femelles en lactation*; noter les diverses images de genèse des grains. (G × 13 750.)

semaines ou traités pendant 21 jours par l'œstradiol administré sous forme de comprimé d'implantation (2). Les animaux ont été sacrifiés après anesthésie à l'éther ou au nembutal. Pour l'observation *en microscopie optique*, nous avons appliqué les mêmes méthodes que celles utilisées précédemment chez le Hamster doré (3). Les tractus génitaux, les glandes mammaires et certains organes ont été prélevés dans chaque cas, fixés au mélange de Bouin-Hollande-sublimé et colorés par diverses méthodes trichromiques. Pour l'étude *en microscopie électronique*, les fragments d'hypophyse ont été fixés à l'acide osmique à 1 % tamponné selon Millonig, inclus à l'araldite, coupés à l'ultramicrotome Porter-Blum à couteaux de verre; les coupes ont été contrastées par une double « coloration » à l'acétate d'uranyle-citrate de plomb; les grilles ont été examinées sur un microscope J. E. M.-T 6 (4).

Résultats. — Nos constatations peuvent se résumer de la façon suivante :

1° *Aspect général en microscopie optique.* — Il dépend des méthodes d'étude.

a. Au tétrachrome d'Herlant, les cellules à prolactine du Hérisson présentent de grosses granulations érythrosinophiles, ce qui les différencie des cellules somatotropes dont les granulations, de taille un peu plus réduite, sont franchement jaunes et des cellules corticotropes qui possèdent de très fines granulations érythrosinophiles; parfois on observe nettement l'image négative de l'appareil de Golgi sous forme d'une flaque bleutée juxta-nucléaire.

b. Au PAS-orange (5), ces cellules prennent une teinte caractéristique « rouge brique », résultant de leur légère coloration par le réactif de Schiff et de leur affinité pour l'orange G; elles se distinguent alors fort bien des cellules somatotropes colorées en jaune brillant, mais elles ressemblent parfois aux cellules LH qui, elles aussi, sont PAS-positives et prennent l'orange; la distinction reste néanmoins possible dans le cas de cellules à grosses granulations dispersées.

c. Au bleu Alcian-PAS, les cellules à prolactine apparaissent avec la teinte pourpre que leur confère le réactif de Schiff.

2° *Aspect général en microscopie électronique.* — Dès l'examen aux faibles grossissements, on reconnaît les cellules à prolactine par la taille de leurs granulations : ces grains, denses aux électrons, de forme régulièrement arrondie ou ovalaire, mesurent en moyenne de 300 à 600 mμ; certaines granulations semblent de taille plus réduite, mais nous pensons qu'il s'agit là d'artéfacts liés à la coupe tangentielle de grosses granulations. Nous n'avons jamais rencontré des granulations de forme irrégulière. Le cytoplasme renferme des sacs ergastoplasmiques répartis de façon quelconque, de nombreux ribosomes libres, un appareil de Golgi plus ou moins développé, des mitochondries de dimensions variables et parfois des lysosomes.

3° *Variations morphologiques en fonction des circonstances physiologiques ou expérimentales de l'observation.* — Les aspects que nous venons de décrire peuvent varier assez nettement.

a. Chez la femelle, les cellules à prolactine atteignent leur développement maximal pendant la *lactation*; en microscopie optique, elles forment de larges cordons cellulaires dans les lobes latéraux de l'antéhypophyse; nous avons étudié ces cellules plusieurs heures après avoir séparé la mère de sa portée; la charge granulaire, quoique variable, est importante; au microscope électronique, les granulations apparaissent situées surtout en périphérie du cytoplasme (*fig.* 2); l'appareil de Golgi est particulièrement développé (*fig.* 1, 2, 6 et 7); dans la zone golgienne, on peut observer divers stades de formation des grains de sécrétion; l'ergastoplasme n'affecte pas la disposition en sacs parallèles comme nous l'avions rencontré chez le Hamster doré [([6]), ([7])]. Au début de la *gestation*, les cellules à prolactine sont moins nombreuses; leurs granulations sont parsemées dans tout le cytoplasme (*fig.* 3); en fin de gestation, le pourcentage de ces cellules est augmenté; 12 h après la mise bas, il existe une intense dégranulation de ces éléments.

b. Chez le mâle intact, les cellules à prolactine sont rares; mais chez le mâle *castré* depuis cinq semaines, elles sont plus nombreuses, de grande taille, bourrées de granulations (*fig.* 4); chez le mâle *traité par l'œstradiol*, il se produit une remarquable hyperplasie de ce type, bien reconnaissable en microscopie électronique (*fig.* 5).

Discussion. — L'ensemble des caractères morphologiques, ainsi que les circonstances de développement de ce type cellulaire nous conduisent à l'identifier aux cellules à prolactine. Ces cellules ont des points communs avec des éléments analogues décrits chez d'autres espèces de Mammifères [([8]) à ([16])], de même que chez le Canard Pékin [([17]), ([18])] et également chez des Téléostéens ([19]); mais elles diffèrent des cellules à prolactine de la plupart des espèces de Mammifères étudiées par leur positivité à la

réaction du PAS [(9), (20)], par l'absence de disposition palissadique même dans le post-partum ou la lactation [(9), (11)], par la régularité de leurs granulations et par l'absence d'agencement parallèle des sacs ergastoplasmiques [*cf.* notamment (8), (15), (16), (17)].

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) C. Girod et M. Curé, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 257.

(2) Les Laboratoires Roussel nous ont fourni les comprimés de gynœstryl.

(3) C. Girod, M. Curé et P. Dubois, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6244.

(4) Ces recherches de microscopie électronique ont été effectuées avec la collaboration technique de Mlle B. Dupuis, aide-biologiste au C. N. R. S.

(5) PAS : acide periodique-base de Schiff.

(6) C. Girod, P. Dubois et M. Curé, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6538.
(7) C. Girod et P. Dubois, *J. Ultrastructure Res.*, 13, 1965, p. 212-232.
(8) J. L. Pasteels, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 439-553.
(9) J. Racadot, *in* Cytologie de l'Adénohypophyse, éd. par J. Benoit et C. Da Lage, éd. du C. N. R. S., Paris, 1963, p. 33-48.
(10) C. Bugnon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3483.
(11) C. Bugnon, *Arch. Anat., Histol. et Embryol.*, 47, 1963, p. 395-407.
(12) C. Bugnon, D. Lenys et N. Moreau, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 2032-2035.
(13) J. R. Clarke et I. A. Forsyth, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 4, 1964, p. 243-252.
(14) C. L. Foster, B. A. Young, M. Allanson et E. Cameron, *J. Endocrin.*, 33, 1965, p. 159-160 (et Communication personnelle).
(15) P. Potvliege, *J. Microscopie*, 4, 1965, p. 485-496.
(16) F. Yoshimura et K. Harumiya, *Endocrinol. Japon.*, 12, 1965, p. 119-152.
(17) A. Tixier-Vidal, *Arch. Anat. micr.*, 54, 1965, p. 719-780.
(18) A. Tixier-Vidal et D. Gourdji, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 805.
(19) J. N. Ball et M. Olivereau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1143.
(20) M. Herlant, *Intern. Rev. Cytol.*, 17, 1964, p. 299-382.

(*Laboratoire d'Histologie et Embryologie, Faculté de Médecine, avenue Rockefeller, Lyon,* 8e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence d'hormones stéroïdes œstrogènes dans le sang de la Poule adulte et chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **René Ozon**, présentée par M. Louis Gallien.

Des hormones stéroïdes œstrogènes sont présentes dans le sang périphérique de la Poule adulte, et de l'embryon de Poulet femelle à l'éclosion. Dans le liquide amniotique des œstrogènes ont pu être détectés à la concentration de 4,9 μg/100 ml au 10e jour de l'incubation.

La présence de l'œstrone, de l'œstradiol-17β et de l'œstriol, ou, pour cette dernière, d'une hormone de polarité voisine, a été démontrée par chromatographie dans l'ovaire de la Poule pondeuse (Layne et coll., 1958) ([1]). L'œstradiol-17β a été isolée sous forme cristalline des excréments de la Poule pondeuse (Mac Rae et coll., 1959) ([2]), ainsi que l'œstrone et le 16-épi-œstriol de l'urine (Ainsworth et Common, 1962; Hertelendy et Common, 1964) [([3]), ([4])]. Gallien et Le Foulgoc en 1958 ([5]) ont détecté des œstrogènes dans l'ovaire gauche de l'embryon de Poulet à 21, 13 et 10 jours d'incubation; par une technique plus affinée, nous avons pu confirmer ces résultats. Le milieu sur lequel sont cultivées des gonades femelles embryonnaires, présente une activité œstrogène; cette activité est localisée dans la fraction phénolique après purification chimique (Weniger) ([6]). Layne et coll. ([1]) avaient déjà signalé la présence de l'œstrone sous forme conjuguée dans le sang de la Poule adulte. Récemment, ces résultats furent confirmés par l'identification de l'œstrone et de l'œstradiol-17β par une technique de double marquage isotopique (O'Grady et Heald, 1965) ([7]).

Poursuivant l'étude du métabolisme des hormones stéroïdes chez les Vertébrés inférieurs ([8]), nous avons recherché et dosé les œstrogènes dans le sang de la Poule adulte, puis chez l'embryon.

Technique. — La méthode de dosage fluorimétrique (spectrofluorimètre Farrand) après chromatographie de partage sur colonne de célite a été décrite par L. Cedard (1960) ([9]). Elle permet de mesurer spécifiquement de faibles quantités d'hormones. Les œstrogènes sont séparés en une fraction phénolique forte (œstriol et dérivés monohydroxylés de l'œstradiol-17β) et une fraction phénolique faible (œstrone et œstradiol).

Résultats. — *a. Chez la Poule adulte*, la concentration globale des œstrogènes sanguins est voisine de 2 μg/100 ml (tableau I). O'Grady et Heald ([7]) n'avaient pas identifié d'œstriol; la fraction E_3 correspond vraisemblablement au 16-épi-œstriol [([4]), ([10])]. L'analyse chromatographique en couche mince sur gel de silice, dans le système C (acétate d'éthyl-cyclohexane : 1-1) (Lisboa et Diczfalusy, 1962) ([11]) de la fraction phénolique totale révèle la présence de trois composés. Le premier possède le même R_f (0,60) que l'œstrone et donne les mêmes réactions colorées. Le second a un R_f (0,43) légèrement supérieur à celui de l'œstra-

diol-17β (0,40). Mais nous savons que l'œstradiol-17α est un métabolite chez la Poule ([10]). Ce composé pourrait être un mélange des deux isomères de l'œstradiol. Le R_f (0,20) du troisième composé correspond à celui du 16-épi-œstriol. Les faibles quantités n'ont pas permis une identification chromatographique plus détaillée.

b. Chez le Poulet femelle à 21 jours d'incubation, la concentration totale des œstrogènes sanguins est plus élevée que chez l'adulte (6,6 μg/100 ml). La fraction polaire phénolique forte est la plus importante. Ces résultats ne sont pas étonnants car le foie de l'embryon de Poulet présente, vers le 16e jour, une 16α- et une 16β-hydroxylases à activité importante (Ozon. inédit).

TABLEAU I.

Concentration des hormones œstrogènes chez la Poule et l'embryon de Poulet.

Age.	Source des hormones.	Œstrone E_1 (μg).		Œstradiol-17 β. E_2 (μg).		E_3 (μg).		Total des œstrogènes ET (μg).	ET/100 ml (μg/100 ml).
Poule adulte...	60 ml de sang	1		0,16		0,15		1,31	2,2
	60 »	0,92		0,1		0,2		1,22	2,0
Poulet femelle 21 jours.....	11 »	0,15		0,09		0,5		0,74	6,6
		E_1 libre.	E_1 conj.	E_2 libre.	E_2 conj.	E_3 libre.	E_3 conj.		
Poulet femelle 13 jours.....	244 ml de liquide allantoïdien	0,1	0,12	0,05	0,1	0,08	0,1	0,55	± 0,2
Poulet femelle 10 jours.....	12 ml de liquide amniotique	0,09	0,1	0,08	0,09	0,0	0,23	0,59	4,9

Kornfeld et Nalbandov (1954) ([12]) avaient déjà démontré la présence de substances œstrogènes biologiquement actives dans le sang de Poulet femelle de 16 à 20 jours d'incubation.

c. Enfin continuant cette étude chez l'embryon de Poulet, nous avons recherché les hormones stéroïdes œstrogènes (sous forme libre et conjuguée) dans les liquides amniotique à 10 jours d'incubation et allantoïdien à 13 jours (époque où le volume du liquide allantoïdien est maximal) (tableau I). Chez le fœtus humain, Diczfalusy et coll. (1961) ([13]) signalent une très forte concentration en œstriol conjugué (ou de composés de polarité voisine) dans le liquide amniotique. Nous retrouvons des résultats semblables; la concentration totale des œstrogènes dans le liquide amniotique est relativement élevée (4,9 μg/100 ml). Seules des traces d'œstrogènes sont présentes dans le liquide allantoïdien à 13 jours d'incubation.

Conclusions. — L'ensemble de ces résultats démontre que, chez la Poule, des hormones stéroïdes œstrogènes sont sécrétées par l'ovaire adulte, et par l'ovaire embryonnaire à partir du 9e jour d'incubation

au moins. Les hormones sont véhiculées par le sang chez l'adulte comme chez l'embryon; elles peuvent ainsi agir sur des tissus récepteurs et être métabolisées par le foie qui présente une importante activité enzymatique dès le 8e jour d'incubation.

Ainsi dès que la différenciation sexuelle est achevée, l'ovaire gauche de l'embryon de Poulet sécrète des hormones stéroïdes œstrogènes; ceci signifie qu'il possède les enzymes nécessaires à leur biosynthèse, en particulier une Δ^5-3β-hydroxystéroïde déshydrogénase mise en évidence par Narbaitz et Kolodny [14].

(*) Séance du 8 décembre 1965.

[1] D. S. LAYNE, R. H. COMMON, W. A. MAW et R. M. FRAPS, *Nature* (London), 181, 1958, p. 351-352.
[2] H. F. MAC RAE, W. ZAHARIA et R. H. COMMON, *Poultry Science*, 38, 1959, p. 318-321.
[3] L. AINSWORTH et R. H. COMMON, *Nature* (London), 195, 1962, p. 77.
[4] F. HERTELENDY et R. H. COMMON, *Canad. J. Biochem.*, 42, 1964, p. 1177-1182.
[5] L. GALLIEN et M. T. LE FOULGOC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1776.
[6] J. P. WENIGER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1427.
[7] J. E. O'GRADY et P. J. HEALD, *Nature* (London), 205, 1965, p. 390.
[8] H. BREUER et R. OZON, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 54, 1965, p. 17-33.
[9] L. CEDARD, *Path. et Biol.*, 8, 1960, p. 901-915.
[10] R. OZON et H. BREUER, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chemie*, 341, 1965, p. 239-248.
[11] B. P. LISBOA et E. DICZFALUSY, *Acta Endrocrinol.*, 40, 1962, p. 60-81.
[12] W. KORNFELD et A. V. NALBANDOV, *Endocrinol.*, 55, 1954, p. 751-761.
[13] E. DICZFALUSY, O. CASSMER, C. ALONSO et M. DE MIGUEL, *Rec. Prog. Horm. Research.* 17, 1961, p. 147-206.
[14] R. NARBAITZ et L. KOLODNY, *Z. Zellforsch.*, 63, 1964, p. 612-617.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Absence de stimulation du jabot du Pigeon après autogreffe hypophysaire.* Note (*) de MM. **Jean-Dominique Baylé** et **Ivan Assenmacher**, présentée par M. Robert Courrier.

Les jabots de pigeons des deux sexes, autogreffés de leur hypophyse, ont été comparés à ceux de pigeons préhypophysectomisés, de témoins adultes non reproducteurs et de pigeons « lactants ». Ces jabots sont hypotrophiques comme après l'hypophysectomie. Leur épithélium a l'épaisseur de celui des témoins non reproducteurs. L'hypophyse ectopique du Pigeon ne sécrète donc pas de prolactine en quantité notable.

Chez les *Mammifères*, des arguments expérimentaux solides ont conduit à la conception, désormais classique, d'un contrôle inhibiteur de la sécrétion de la prolactine hypophysaire par une hormone hypothalamique, le P. I. F. Cependant quelques arguments indirects plaident en faveur d'un mode secondaire de contrôle hypothalamo-prolactinique, de type stimulant ([1]).

Au contraire, chez les *Oiseaux*, divers arguments expérimentaux indiquent l'importance prépondérante d'un contrôle stimulant de l'hypothalamus sur la sécrétion prolactinique.

Les principaux arguments découlent d'expériences réalisées *in vitro*, qui ont montré : 1° la dédifférenciation des cellules à prolactine dans les explants hypophysaires cultivés sur milieu synthétique 199 : *Canard* ([2]); 2° l'incapacité d'hypophyses incubées dans ce milieu de synthétiser durablement de la prolactine en quantité appréciable : *Pigeon* [([3]), ([4])], *Agelaïus* ([1]); 3° la stimulation de la synthèse prolactinique par l'adjonction à des hypophyses incubées sur milieu 199 d'extraits hypothalamiques de *Pigeons* ([5]) et d'*Agelaïus* ([1]). Quelques expériences *in vivo*, conduisent aux mêmes conclusions : 1° l'éclairement permanent stimule chez le *Canard*, les cellules à prolactine ([6]) et le contenu en prolactine de l'hypophyse ([7]); il entraîne aussi une faible stimulation de l'épithélium du jabot du *Pigeon* ([8]); 2° la section des veines portes hypophysaires entraîne une involution des cellules à prolactine et inhibe leur activation par un éclairement permanent : *Canard* ([9]); 3° l'autogreffe hypophysaire chez la *Poule* ne fournit aucun indice d'hyperactivité prolactinique ([10]).

Plusieurs observations, réalisées chez le *Canard*, conduisent cependant à penser que, dans cette espèce au moins, l'hypophyse déconnectée de l'hypothalamus peut présenter un niveau élevé de sécrétion prolactinique : 1° le greffon hypophysaire juxta-rénal présente des cellules à prolactine nombreuses et très actives ([11]); 2° l'explant hypophysaire cultivé sur milieu « naturel », type Pasteels, libère pendant 13 jours des quantités importantes et constantes de prolactine ([2]).

Il nous a paru intéressant d'aborder ce problème chez le Pigeon autogreffé d'hypophyse, la réponse du jabot constituant actuellement le meilleur

test *in vivo* du niveau d'activité de la fonction prolactinique de l'hypophyse.

Nous avons utilisé des pigeons communs, adultes, des deux sexes. La préhypophysectomie est pratiquée par voie parapharyngienne et le greffon est placé sous la capsule rénale.

Si la survie postopératoire du Pigeon préhypophysectomisé est meilleure que chez le Canard, par exemple, il n'en reste pas moins que, sous réserve que la préhypophysectomie soit et reste complète (les régénérats semblent se développer très facilement dans cette espèce), la survie à long terme (au-delà d'un mois) des animaux n'est pas la règle. En revanche, les animaux à autogreffe hypophysaire juxta-rénale survivent dans de très bonnes conditions apparentes.

Nous ne retiendrons dans ce travail que des animaux sacrifiés dans des délais postopératoires variables (30-133 jours pour les hypophysectomisés; 133-171 jours pour les autogreffés) et dont l'atrophie complète des gonades atteste l'absence de régénérats hypophysaires fonctionnels (poids des gonades pour les animaux opérés : testicules ou ovaires, $\leqq$ 100 mg; pour les témoins : testicules, environ 2 000 mg; ovaires, 500-600 mg).

A l'autopsie le jabot est disséqué, sectionné à ses extrémités proximale et distale, au ras des deux poches latérales et pesé. Un fragment central est ensuite prélevé sur la poche droite du jabot, tendu par des épingles sur un liège, et fixé sous tension au mélange de Bouin. Après 15 jours de fixation, un fragment d'environ 1 cm^2 est tranché par le milieu, inclus sur la tranche de section et coupé à 3 μ. L'épaisseur moyenne de l'épithélium est mesurée au microscope.

La même procédure a été adoptée pour l'étude des jabots témoins, provenant : 1° d'animaux adultes mais non reproducteurs; 2° de pigeons nourriciers pris sur le nid, dans notre élevage, 1 à 6 jours après l'éclosion du deuxième œuf de la nichée.

Les résultats de cette expérience figurent au tableau I :

TABLEAU I.

Le jabot du pigeon dans différentes conditions.

(Moyennes ± S. D.)

Traitements.	Nombre.	Sexe.	Jabot (g.)	Jabot (g/kg).	Épithélium du jabot (μ).
Témoins adultes non		♂ 21	1,531	3,54	33,12
reproducteurs........	33	♀ 12	± 0,081	± 0,16	± 1,73
Témoins « lactants »		♂ 12	8,877 [a]	19,88 [a]	1026,00 [a]
1-6 jours après éclosion.	25	♀ 13	± 0,949	± 1,86	± 98
Hypophysectomie (après		♂ 7	0,860 [a]	2,57 [b]	27,21
30-133 jours)	9	♀ 2	± 0,052	± 0,21	± 2,64
Autogreffe hypophysaire		♂ 9	0,776 [a]	2,32 [a]	33,85
(après 133-171 jours)...	15	♀ 6	± 0,087	± 0,12	± 0,29

Comparaison des variances : [a] $P < 0,001$; [b] $P < 0,01$.

1° Nous retrouvons le classique développement du jabot chez les parents des deux sexes nourrissant une très jeune nichée. Le poids, absolu ou relatif, du jabot est accru, en moyenne de 5,7 fois, avec des valeurs extrêmes atteignant 11,5 fois. L'épaisseur de l'épithélium du jabot est augmentée, en moyenne de 30 fois, avec des valeurs extrêmes atteignant 60 fois. Les importantes variations individuelles constatées s'expliquent en partie par la plus ou moins grande abondance de « lait » formé, certains jabots relativement minces et légers étant, du fait d'une intense desquamation épithéliale, particulièrement riches en « lait ».

2° L'hypophysectomie entraîne, à relativement long terme, une atrophie très significative des poids, absolu et relatif, du jabot. Notons que cette hypotrophie semble liée à la durée des délais postopératoires, Bates et coll. ([12]) ne l'ayant pas signalée à court terme. L'amincissement de l'épithélium du jabot, qui rappelle le jabot plus mince ([8]) et plus léger ([13]) du Pigeon juvénile, n'est cependant pas significatif, statistiquement, dans cette expérience.

3° L'autogreffe hypophysaire, dont l'efficience générale est attestée par la survie excellente des animaux opérés, n'entraîne aucune stimulation du jabot. Au contraire, le jabot est, pondéralement, aussi hypotrophique que celui des animaux préhypophysectomisés. Statistiquement, aucune différence n'est décelable entre les poids, absolu et relatif, de ces deux lots. Quant à l'épaisseur moyenne de l'épithélium du jabot, elle est identique à celle des témoins adultes non reproducteurs.

Bates et coll. ([12]) ont montré que, si le jabot du Pigeon hypophysectomisé réagit au maximum à l'injection d'un cocktail hormonal comprenant, en plus de la prolactine : S. T. H., T 3, T 4 et de la prednisone, il ne réagit cependant à aucune des hormones, isolées ou groupées, autres que la prolactine. En revanche, il est intensément stimulé par la prolactine isolée.

L'absence de stimulation du jabot de Pigeon autogreffé d'hypophyse semble donc témoigner d'un niveau très bas de la sécrétion prolactinique par l'hypophyse ectopique de ces animaux, quel que puisse être, par ailleurs, le niveau d'activité des autres fonctions endocrines. Cette conclusion est en parfait accord avec celles des expériences conduites *in vitro* chez le Pigeon. En face des diverses observations qui plaident en faveur d'un contrôle stimulant de l'hypothalamus sur la sécrétion de la prolactine par l'hypophyse du Pigeon, il n'existe donc, actuellement, aucun argument résultant d'observations *in vitro* ou *in vivo* en faveur d'une sécrétion autonome durable de la prolactine par l'hypophyse ectopique du Pigeon, rappelant celle des Mammifères.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) C. S. Nicoll, *J. Exp. Zool.*, 158, 1965, p. 203-210.
(2) A. Tixier-Vidal et D. Gourdji, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 805.
(3) C. S. Nicoll et J. Meites, *Nature*, 195, 1962, p. 606-607.
(4) R. R. Gala et R. P. Reece, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 120, 1965, p. 263-264.

(5) C. L. KRAGT et J. MEITES, *Endocrinol.*, 76, 1965, p. 1169-1176.

(6) A. TIXIER-VIDAL et I. ASSENMACHER, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 37-43.

(7) I. ASSENMACHER, A. TIXIER-VIDAL et J. BOISSIN, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962 p. 1555-1559.

(8) I. ASSENMACHER et J. D. BAYLÉ, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 255-259.

(9) I. ASSENMACHER, A. TIXIER-VIDAL, *Arch. Anat. Micro. Morphol. Exp.*, 53, 1964, p. 83-108.

(10) R. C. S. MA et A. V. NALBANDOV, *Advances in Neuroendocrinology*, University of Illinois Press, Urbana, 1963, p. 306-311.

(11) A. TIXIER-VIDAL, I. ASSENMACHER et J. D. BAYLÉ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 310.

(12) R. W. BATES, R. A. MILLER et M. M. GARRISSON, *Endocrinol.*, 71, 1962, p. 345-360.

(13) R. W. BATES, M. M. GARRISSON et J. CORNFIELD, *Endocrinol.*, 73, 1963, p. 217-223.

(Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, Montpellier, Hérault.)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Observation* in vivo *de la circulation hypophysaire chez la Raie* (Raja undulata) *et la Torpille* (Torpedo marmorata). Note (*) de M. **Jean Mellinger**, présentée par M. Louis Gallien.

L'observation de la circulation sanguine hypophysaire de Raies et de Torpilles sous anesthésie confirme les données recueillies chez la Roussette, malgré certaines différences anatomiques. La queue du lobe antérieur reçoit le sang de l'éminence médiane par un système porte, tandis que les autres régions de la glande possèdent une irrigation autonome. Le lobe ventral n'a pas de connexions directes avec l'hypothalamus. La subdivision de l'hypophyse en quatre unités histophysiologiques se révèle caractéristique de toutes les espèces de Chondrichthyens examinées à ce jour.

L'hypophyse des Chondrichthyens se prête bien à l'observation sur le vivant. Nos travaux antérieurs sur la Roussette [(1), (2)] avaient montré la nécessité de cette technique pour l'étude de la vascularisation hypophysaire, et aussi pour permettre de distinguer clairement les quatre subdivisions fondamentales de cette glande : tête du lobe antérieur (TLA), queue du lobe antérieur (QLA), lobe neuro-intermédiaire (LNI) et lobe ventral (LV). Rappelons que ce dernier, bien qu'il soit considéré comme la partie gonadotrope et thyréotrope, reste entièrement indépendant des autres lobes et de l'hypothalamus. Le système porte hypophysaire de la Roussette relie l'éminence médiane à la QLA, seule partie dépourvue d'artérioles ou d'afférences veineuses banales.

Matériel et méthodes. — Dans le cadre d'un travail anatomique et histologique plus étendu (3), nous avons étudié 14 Torpilles (*Torpedo marmorata* Risso), de tous les âges, et 3 Raies (*Raja undulata* Lacép.), immatures, sous anesthésie au MS 222 (Sandoz). Connaissant le trajet de tous les vaisseaux et la disposition des lobes hypophysaires, nous incisons la muqueuse buccale et nous découpons au scalpel un volet dans la paroi cartilagineuse qui constitue le plancher crânien, afin d'exposer l'encéphale le plus largement possible, sans provoquer d'hémorragies. On dispose alors d'une dizaine de minutes pour analyser toutes les circulations locales sous la loupe binoculaire et avec l'éclairage approprié, avant l'apparition des premières altérations. Chez la Torpille, le recul du cerveau qui se produit pendant la croissance permet d'observer le lobe ventral par la voie dorsale, en soulevant le télencéphale.

Résultats. — L'apparence des différents lobes hypophysaires varie suivant les espèces, mais il existe toujours un stade au moins (jeune ou adulte) où la TLA et la QLA se distinguent nettement; on constate alors l'absence de toute zone de transition entre elles. Chez la jeune Raie, la TLA est transparente, la QLA blanche opaque (chez la Roussette, c'est l'inverse) et le LNI d'un blanc nacré. Chez les grandes femelles gestantes de *Torpedo*,

ces lobes sont reconnaissables du premier coup d'œil : la TLA paraît rose, la QLA reste transparente, le LNI est jaunâtre.

Chez les Batoïdes, le pédoncule interhypophysaire est bien développé. Comme chez tous les Chondrichthyens, lorsqu'il subsiste chez l'adulte, il relie la QLA au LV et rappelle leur origine embryologique commune : si l'on admet leur homologie avec la mésoadénohypophyse des Téléostéens, on peut estimer qu'il s'est produit une séparation entre l'étage dorsal (acidophile) et l'étage ventral (cyanophile) chez ces Poissons.

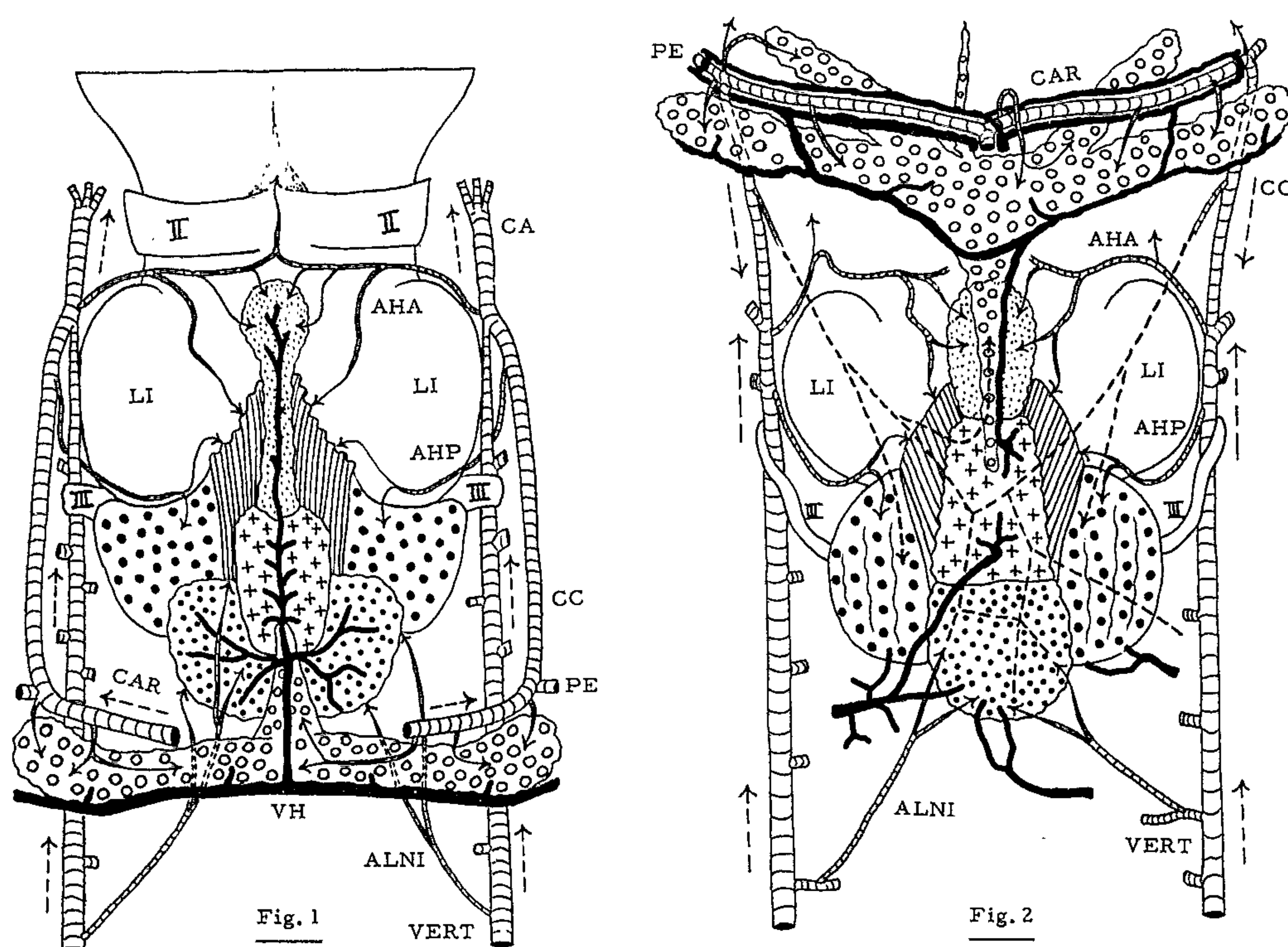


Diagramme de la circulation hypophysaire chez *Raja undulata* (*fig.* 1) et *Torpedo marmorata* (*fig.* 2). — Régions représentées : LI, lobes inférieurs de l'hypothalamus; ● ● ●, sac vasculaire; · · ·, lobe neuro-intermédiaire; . . ., tête du lobe antérieur + + +, queue du lobe antérieur; ooo, lobe ventral de l'hypophyse. — Nerfs crâniens : II, III. — Artères (hachurées) : CAR, carotides internes; PE, pseudobranchiales efférentes; CC, cérébrales communes; CA, cérébrales antérieures; VERT, vertébrales; AHA, hypothalamiques antérieures; AHP, hypothalamiques postérieures; ALNI, artères du LNI. — Veines (en noir) : VH, veine hypophysaire. — En tirets : vaisseaux de l'enveloppe conjonctive (*Torpedo*). — Les traits parallèles, dans la tige pituitaire, sont des vaisseaux portes.

Le lobe ventral est difficilement visible sur le vivant chez la Raie. Mais l'étude d'injections vasculaires à l'encre de Chine ([3]) nous permet d'affirmer que tout se passe comme chez la Roussette : ce lobe possède une vascularisation complètement indépendante (*fig.* 1). La veine hypophysaire longe le pédoncule, mais ne l'irrigue pas. Celui-ci fait partie du lobe ventral, aussi bien du point de vue histologique que du point de vue

angiologique. La même remarque s'applique à la Torpille, où les connexions vasculaires sont cependant plus compliquées (*fig.* 2). Il n'y a pas de veine hypophysaire bien définie. Le collecteur axial du lobe antérieur est réduit à une ou deux sorties veineuses situées sous la QLA. Elles aboutissent, suivant les individus, aux veinules du lobe ventral ou bien à celles du LNI, allant jusqu'à drainer vers l'arrière une partie du sang du LV. Les deux orientations, enfin, peuvent coexister (*fig.* 2).

Chez les Squaloïdes, les artères cérébrales postérieures fusionnent en une basilaire sous le rhombencéphale. Beaucoup d'auteurs ont cru qu'il en était de même chez les Batoïdes, et nous avons été surpris de constater que le sang se déplaçait vers l'avant dans ces prétendues cérébrales postérieures. En fait, il s'agit de deux fortes artères vertébrales, qui supplantent les carotides internes dans la production d'artères cérébrales. Chez la Torpille, le sang carotidien n'atteint plus guère que l'hypothalamus antérieur et la TLA (artères hypothal. antérieures), et les vertébrales ont pris en charge l'ensemble de l'irrigation cérébrale. Chez la Raie, la limite entre les deux systèmes se situe à la hauteur des lobes inférieurs, les artères cérébrales postérieures faisant office de communicantes. Le LNI reçoit des artères directes et, chez *Torpedo*, possède également des veines postérieures qu'il partage avec le sac vasculaire et, dans certains cas, avec l'émissaire du lobe antérieur.

Le LNI, la TLA et le LV sont donc chacun le siège d'une circulation particulière, comme chez la Roussette. Il en est de même pour le sac vasculaire, où le courant sanguin antéro-postérieur, toujours extrêmement lent, tire son origine des artères hypothalamiques postérieures.

Les deux paires d'artères hypothalamiques, antérieures et postérieures, participent à la vascularisation de l'éminence médiane. Le réseau primaire superficiel, homologue des glomérules de la Roussette, n'est pas très différencié. 50 (*Torpedo*) à 100 (*Raja*) vaisseaux portes hypophysaires rectilignes, plus ou moins anastomosés, le quittent pour aller rejoindre le réseau secondaire constitué par les capillaires de la QLA et, pour une faible fraction d'entre eux, ceux du LNI. Mais, comme la QLA n'a pas d'afférences vasculaires banales, c'est elle seule qui semble être concernée, du point de vue physiologique, par cet apport en provenance de l'éminence médiane et de la tige pituitaire, chargées de neurosécrétats.

Discussion. — Il est remarquable que le plan de la circulation hypophysaire dégagée chez la Roussette se retrouve inchangé chez des formes aussi éloignées du point de vue de la Systématique, et malgré les modifications profondes du plan de la vascularisation cérébrale qui, de toute évidence, ont marqué l'évolution des Chondrichthyens. A côté des vaisseaux primitifs, qui tendent à persister plus ou moins (branches et anastomose des carotides internes, veine hypophysaire, artères hypothalamiques), on peut rencontrer des néoformations. La Torpille compte certainement

parmi les formes les plus évoluées, car elle présente plusieurs modifications importantes de la circulation hypophysaire. De plus, on note chez elle l'apparition de vaisseaux destinés au tissu conjonctif (endoméninge), particulièrement épais, qui entoure la glande, et dont la circulation interfère avec celle de l'hypophyse (*fig.* 2).

Les artères directes du LNI font sans doute partie du plan originel. Elles sont signalées chez *Squalus* ([4]). Toutes les Raies (*Raja spp.*, *Trygon pastinaca*) examinées sont conformes à ce schéma. On peut toutefois se demander quelle est l'origine phylogénétique des curieuses veines afférentes latérales de la Roussette et d'autres Squaloïdes. Il existe un système semblable chez les Anoures ([5]). Enfin, parmi les variations rencontrées jusqu'ici, rappelons que les artères hypothalamiques postérieures de la Roussette n'envoient pas de ramifications vers le sac vasculaire et l'éminence médiane, et que les artères cérébrales sont prises en compte par les pseudobranchiales efférentes chez les Holocéphales, par suite de l'atrophie des carotides internes.

Ces observations, corroborées sur plusieurs points par des descriptions encore fragmentaires du système hypothalamo-hypophysaire de *Chimæra* ([6]), d'*Hydrolagus* ([7]) et d'autres espèces de Chondrichthyens ([8]), permettent de généraliser à l'ensemble des Poissons cartilagineux les données acquises chez la Roussette. Chacune des quatre subdivisions de leur hypophyse correspond à une unité histophysiologique indépendante des trois autres et possédant des relations différentes avec le cerveau. Le système porte hypophysaire n'intéresse que la QLA, dont les fonctions restent à préciser. Le LV, dont le rôle gonadotrope et thyréotrope devra être confirmé, ne pourrait subir d'éventuelles influences, de la part du système nerveux, que par l'intermédiaire de la circulation générale ([9]).

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) J. Mellinger, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 85, 1960, p. 395-399.

([2]) J. Mellinger, *Les relations neuro-vasculo-glandulaires dans l'appareil hypophysaire de la Roussette*, Scyliorhinus caniculus (*L.*) (*Poissons Elasmobranches*) (*Thèse Sci.*, Strasbourg, Impr. Alsatia, Colmar, 1963, et *Arch. Anat. Histol. Embryol.*, 47, 1964, p. 1-201).

([3]) J. Mellinger, *Étude comparée* ... (en préparation).

([4]) P. Meurling, *Nature*, 187, 1960, p. 336-337.

([5]) A. R. Cruz, *Acta Anat.*, 36, 1959, p. 153-158.

([6]) T. Fujita, *Z. Zellforsch.*, 60, 1963, p. 147-162.

([7]) A. G. Sathyanesan, *J. Morph.*, 116, 1965, p. 413-449.

([8]) H. Altner, *Z. Zellforsch.*, 64, 1964, p. 570-592.

([9]) Ce travail a été réalisé lors d'un séjour à l'Institut de Biologie marine de l'Université de Bordeaux, à Arcachon (Gironde).

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences, 12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur un facteur récessif semi-létal déterminant l'apparition d'ascite caudale* (*ac*), *chez le Triton* Pleurodeles waltlii. Note (*) de MM. **Jean-Claude Beetschen** et **André Jaylet** ([1]), transmise par M. Albert Vandel.

Un nouveau facteur récessif a été décelé dans une lignée consanguine de Pleurodèles au moyen d'un rétrocroisement. A l'état homozygote (*ac/ac*), il provoque la formation d'ascite dans la région caudale. La majeure partie des embryons mutants sont ensuite atteints d'ascite généralisée et de troubles hématologiques entraînant la mort. Mais un quart environ d'entre eux ont néanmoins pu se développer et franchir le cap de la métamorphose.

Les mutations ne sont connues qu'en très petit nombre chez les Amphibiens Urodèles. Comme elles sont récessives, leur manifestation s'est trouvée liée à l'existence d'élevages de longue durée à caractère consanguin. C'est pourquoi la plupart d'entre elles ont été décelées depuis quelques années chez l'Axolotl, par Humphrey ([2]).

Pour la première fois chez *Pleurodeles waltlii*, Gallien et Collenot ([3]) ont décrit en 1964 une mutation récessive, « léthale-mitotique » (*l. m.*), décelée dans la souche élevée au laboratoire d'Embryologie de la Faculté des Sciences de Paris depuis 1948. Mais cette mutation était déjà présente dans le génotype d'une femelle née en 1949 et provenant de l'inversion sexuelle d'un mâle génétique.

L'une des lignées de Pleurodèles dont nous disposons à Toulouse provient de deux individus frère et sœur nés en 1960 dans le laboratoire précité et que nous avons utilisés pour créer une lignée consanguine. C'est dans celle-ci que nous avons mis en évidence la présence d'un nouveau facteur récessif que nous désignons par les initiales *ac* (= *ascite caudale*). Ce facteur s'est manifesté dans les pontes issues du rétrocroisement entre une femelle (CS 62-1) née en mars 1962 et un jeune mâle (CS 63-1) obtenu par le croisement antérieur de cette femelle avec un de ses frères en novembre 1963.

En mars et avril 1965, ce rétrocroisement a fourni neuf pontes échelonnées qui ont donné naissance à 2 260 embryons, dont 531 mutants (23,5 %). Deux autres femelles, sœurs de la précédente, ont également été croisées avec le même mâle et leur descendance comportait aussi une proportion mendélienne d'embryons mutants homozygotes *ac/ac*. Les trois femelles et le jeune mâle utilisés sont donc hétérozygotes pour le facteur récessif *ac*.

L'ensemble des résultats numériques obtenus dans les trois croisements est indiqué dans le tableau ci-dessous.

Parmi les 766 mutants, 182 sont devenus des larves âgées (stade 55) et 178 se sont jusqu'à maintenant métamorphosés, ce phénomène étant

très retardé chez les quatre larves restantes. Les autres mutants sont morts au stade de l'éclosion ou, beaucoup plus rarement, à des stades plus avancés du développement larvaire.

Croisements avec le ♂ CS 63-1.	Nombre total d'embryons au stade 29 (*).	Phénotype normal.		Phénotype mutant.	
		Nombre.	%.	Nombre.	%.
♀ CS 62-1	2 260	1 729	76,5	531	23,5
♀ CS 62-2	812	620	76,3	192	23,7
♀ CS 62-4	167	124	74,3	43	25,7
Totaux	3 239	2 473	76,35	766	23,65

(*) Table chronologique de Gallien et Durocher (4).

Caractères des individus mutants. — 1. *Ascite*. — Les homozygotes *ac/ac* ne sont morphologiquement reconnaissables qu'à la fin du stade 28 et au début du stade 29, marqués par l'apparition des battements cardiaques, la différenciation de la nageoire impaire dorso-caudale, puis l'individualisation de la première paire de bourgeons branchiaux saillants. Ils présentent alors une dilatation caractéristique de l'épithélium caudal et cette ascite s'étend au repli dorsal en cours de formation (*fig.* 1 et 2).

Au cours de la croissance ultérieure de l'embryon, une cloque se localise très fréquemment en position dorsale subterminale et inhibe *dorsalement* la croissance de la queue, ce qui a pour effet de raccourcir celle-ci tout en la courbant vers le haut et en lui donnant ultérieurement un profil caractéristique (*fig.* 3, 4, 5). Petit à petit, la queue peut se nécroser entièrement. Chez d'autres embryons, les cloques d'ascite se répartissent sur toute la nageoire dorsale.

L'ascite peut également atteindre l'abdomen, la région cardiaque, les branchies. Elle est alors obligatoirement létale. Dans d'autres cas, elle est résorbée et le mutant est viable comme nous l'indiquons plus loin.

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Embryon normal au stade 30. (G × 12.)

Fig. 2. — Embryon mutant homozygote au stade 30. Remarquer le gonflement de la nageoire caudale. (G × 12.)

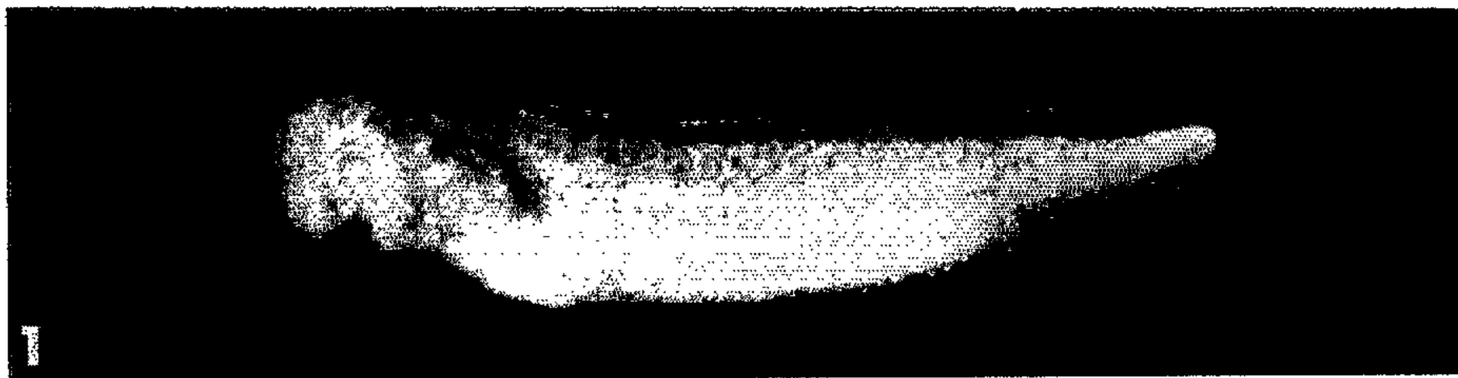
Fig. 3. — Larve normale au stade 37. (G × 8.)

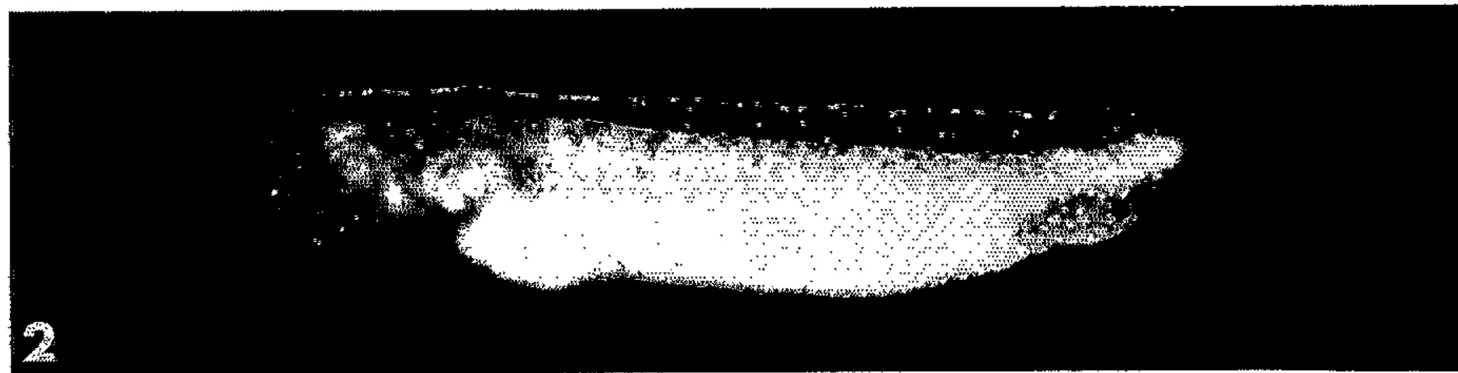
Fig. 4. — Larve mutante au stade 37 présentant la cloque caudale caractéristique, en position dorsale subterminale. (G × 8.)

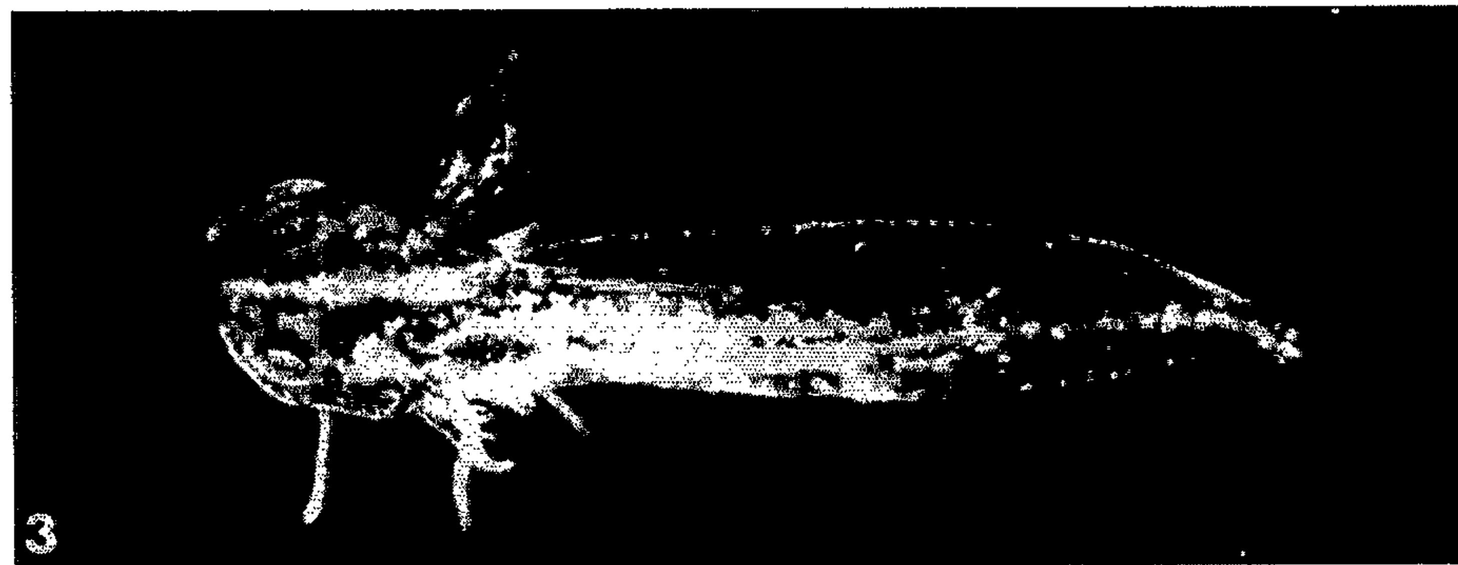
Fig. 5. — Larve mutante au stade 54. Queue courte et recourbée vers le haut. L'encoche dorsale correspond à l'éclatement de la poche d'ascite. (G × 3.)

Fig. 6. — Individu à phénotype normal un mois après la métamorphose.

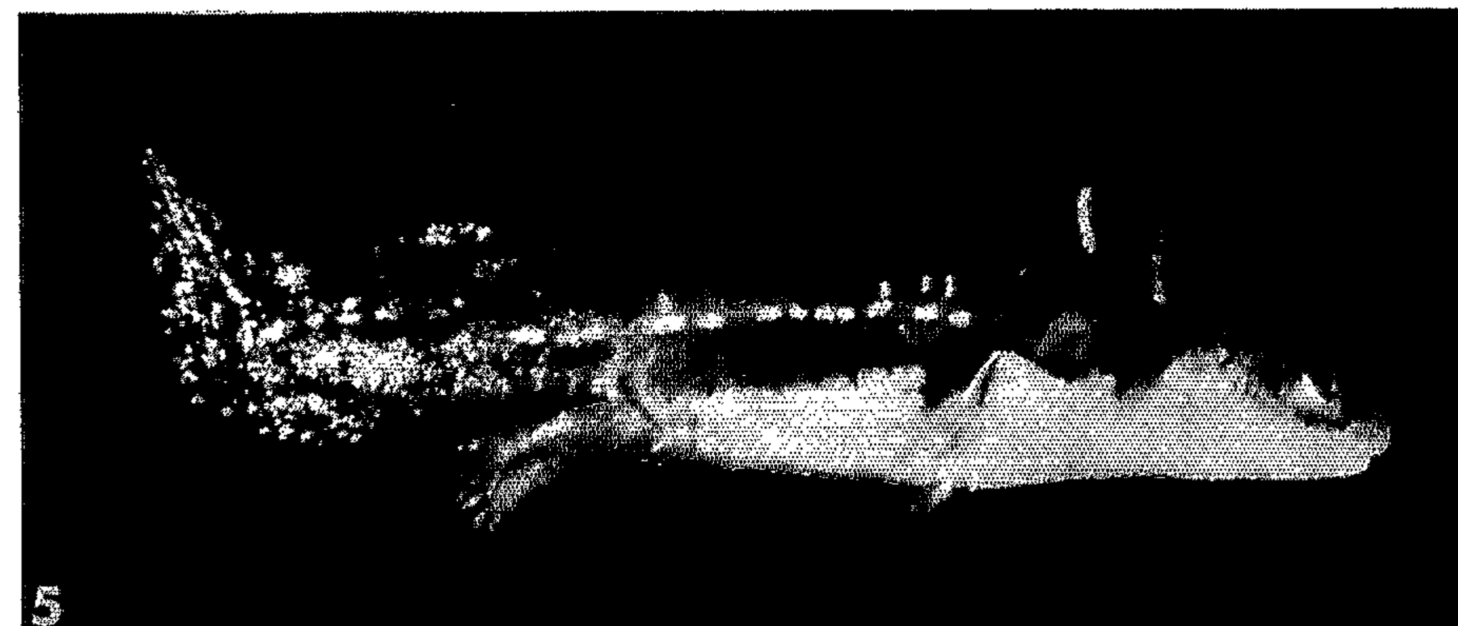
Fig. 7. — Individu mutant du même âge que le précédent. (Grandeur naturelle.)

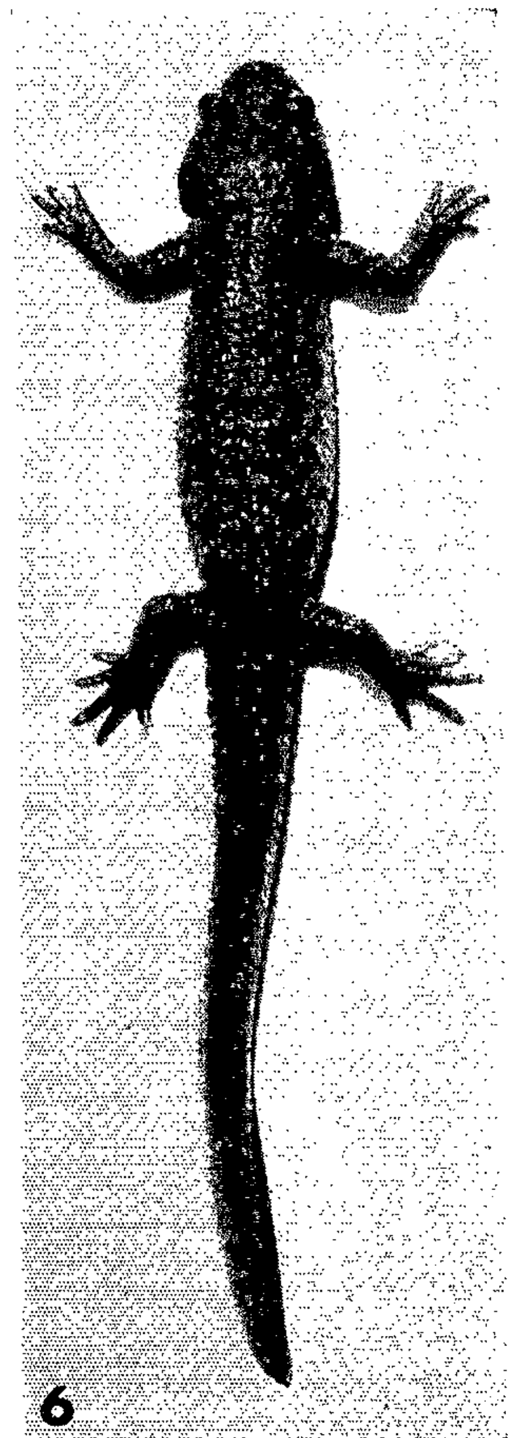

1


2


3


4


5


6


7

2. *Circulation sanguine.* — Elle est très fréquemment marquée par diverses anomalies : absence de circulation branchiale, stases, hématomes et hémorragies internes, rareté ou absence des érythrocytes. Ces troubles entraînent la mort des embryons les plus ascitiques avant le stade de la prise de nourriture (stade 38), ou peu après. Mais s'ils sont moins graves, ils sont compatibles avec une survie beaucoup plus longue des individus atteints.

Les caractères hématologiques des mutants sont en cours d'étude. Nous mentionnerons dès maintenant les résultats concernant la coloration de l'hémoglobine érythrocytaire par la benzidine, au moyen de la réaction de Madelung modifiée selon Slonimski ([5]). Cette réaction se manifeste à partir du stade 27 et elle est toujours positive au stade 28, délimitant alors l'îlot sanguin ventral. A ce stade, il n'y a pas de différences appréciables entre les embryons normaux et les embryons mutants. Un déficit en érythroblastes apparaît chez de nombreux mutants au cours des stades suivants. Les résultats de la mise en parabiose des embryons mutants avec des embryons normaux feront l'objet d'une publication séparée.

Chez quelques larves, la forte *anémie* précoce n'empêche pas la croissance de se poursuivre et elles reforment des érythrocytes par la suite. Nous envisagerons ultérieurement les caractères des mutants métamorphosés.

3. *Croissance des mutants les moins anormaux.* — Dès le début, les larves les moins anormales présentent seulement des irrégularités du repli dorsal. L'ascite est fortement réduite, les cloques crèvent ou se résorbent, la queue reste courbée et raccourcie (*fig.* 5 et 7) ou redevient rectiligne. La circulation sanguine est à peu près normale et, au début, la croissance n'est pas ralentie par rapport à celle des larves phénotypiquement normales.

Mais la métamorphose de ces mutants a eu lieu un peu plus tard que celle de leurs frères normaux, parfois même beaucoup plus tard, et depuis ce moment leur croissance s'est plus ou moins ralentie (*fig.* 6 et 7). La queue reste fréquemment trop courte, même quand elle est redevenue rectiligne. La croissance des mutants les plus avancés, métamorphosés depuis quatre mois, nous permet cependant d'espérer obtenir une lignée homozygote viable, si ces animaux peuvent parvenir à la maturité sexuelle et si le développement de leur descendance n'est pas affecté par l'action du facteur *ac* s'exerçant au cours de l'oogenèse.

ACTION PLÉIOTROPIQUE DU FACTEUR *ac*. — Abstraction faite des conséquences d'une irrigation sanguine défectueuse, telles que la microphtalmie et la réduction des branchies, le facteur *ac* paraît exercer un effet pléiotropique, l'ascite caudale étant très souvent accompagnée de troubles hématopoiétiques. L'hypothèse d'une liaison entre deux facteurs distincts ne doit cependant pas être exclue, par analogie avec le phénomène similaire découvert par Humphrey chez l'Axolotl pour les gènes *f* et *g* ([2]).

En tout cas, les différences d'expressivité du facteur *ac* sont manifestement importantes.

(*) Séance du 15 novembre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de M[lle] Christiane Ory, Aide-biologiste du C. N. R. S.

(2) R. R. Humphrey, *J. Heredity*, 39, 1948, p. 255-261 et 50, 1959, p. 279-286; *Develop. Biol.*, 2, 1960, p. 105-128 et 4, 1962, p. 423-451; *J. Exp. Zool.*, 155, 1964, p. 139-150.

(3) L. Gallien et A. Collenot, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4847.

(4) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 91, 1957, p. 97-114.

(5) P. Slonimski, *Arch. Biol.*, 42, 1931, p. 415-477.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Recherches complémentaires sur la structure électronique des radicaux libres dérivés de bases puriques et pyrimidiques par fixation d'un atome d'hydrogène* [1]. Note (*) de M. **Bernard Pullman** et Mme **Marie-José Mantione**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les nouveaux résultats obtenus par Gordy et coll. [2] sur les caractéristiques de structure des radicaux libres hydropuriques et hydropyrimidiques (obtenus par fixation d'un atome d'hydrogène sur les bases puriques et pyrimidiques), résultats que le Professeur Gordy a bien voulu nous communiquer avant leur publication, nous ont conduits à développer nos recherches théoriques dans ce domaine [3]. Nos principaux résultats nouveaux sont les suivants :

1. Le radical dérivé de l'uracile, observé par Gordy, porterait probablement, selon nous, son hydrogène supplémentaire en C_5 plutôt qu'en C_6 (à la différence de ce qui a lieu dans la thymine). En effet, les calculs prédisent une réactivité vis-à-vis des radicaux libres plus grande pour C_5 que pour C_6 de l'uracile (tableau I). Aussi, les calculs de densités de spin,

Tableau I.

Réactivité des bases vis-à-vis des radicaux libres.

Composé.	Position.	Énergie de polarisation radiculaire (en β).
Thymine	5	2,41
	6	2,23$_5$
Uracile	5	2,27
	6	2,33
5-azauracile	6	2,48
6-azauracile	5	2,14
Cytosine	5	2,47
	6	2,28
Guanine	8	2,19
Adénine	2	2,43
	8	2,25
Xanthine	8	2,22
Purine	2	2,45
	6	2,33
	8	2,29
Hypoxanthine	2	2,15
	8	2,21

que nous avons étendus maintenant aux radicaux dérivés de l'uracile, sont plus en accord avec les résultats expérimentaux pour le radical hydrogéné en 5 que pour celui hydrogéné en 6. Par exemple, la densité de spin

maximale située en C_6 pour le radical hydrogéné en C_5 est de 0,74, en bon accord avec la valeur expérimentale, alors que la densité de spin maximale située en C_5 pour le radical hydrogéné en C_6 serait de 0,81 (*voir* aussi tableau II). Ce problème de savoir auquel des deux radicaux on a affaire

TABLEAU II.

Constantes de couplage hyperfin et densités de spin de groupes méthylènes.

Radical provenant de	Position du groupe CH_2.	a_H (Gs).	ρ_{H_2} calculé.	$Q_H = \frac{a_H}{\rho_{H_2}}$.
Uracile (*)	$>C_{(5)}H_2$	33	0,095	347
Thymine	$>C_{(6)}H_2$	38	0,092	413
Guanine	$>C_{(8)}H_2$	38	0,092	413
Xanthine	$>C_{(8)}H_2$	39	0,101	386
Adénine	$>C_{(8)}H_2$	40	0,102	392

(*) Dans l'hypothèse de l'addition de l'hydrogène sur C_6, la valeur de ρ_{H_2} serait de 0,106 et le cas de l'uracile serait encore plus irrégulier qu'il n'est maintenant.

pourrait peut-être être résolu par l'étude des azauraciles correspondants. Dans le 5-anauracile la position 6 doit être très peu réactive vis-à-vis d'une telle addition (tableau I) et, par conséquent, ce composé ne devrait probablement pas donner lieu à un signal R. P. E. En revanche, dans le 6-azauracile, la position 5 est activée vis-à-vis de l'addition d'hydrogène et, par conséquent, on devrait observer la formation d'un radical libre.

2. Une tentative d'explication de l'absence de formation d'un radical libre avec la cytosine est fournie dans le tableau I, qui indique les valeurs des énergies de polarisation pour les réactions radicalaires : plus ces valeurs sont faibles plus les positions correspondantes sont réactives. Les positions sur lesquelles la fixation d'hydrogène a été observée ou est supposée avoir lieu sont soulignées. On constate que C_5 et C_6 de la cytosine devraient, en effet, être moins réactifs que les carbones des autres bases qui subissent l'addition. La différence est certes faible (en particulier dans le cas de C_6) et n'aurait pas permis de prévoir une absence totale de réactivité de la part de la cytosine, mais le résultat nous paraît néanmoins significatif.

3. Les calculs indiquent, en accord avec l'expérience, que le radical dérivé de la xanthine doit être assez semblable à celui dérivé de la guanine : densité de spin maximale de 0,42 situé sur N_7.

4. Les expériences de Gordy ([2]) lui ayant permis de déterminer les constantes de couplages hyperfins des hydrogènes de groupes méthylènes (a_H) qui apparaissent dans les radicaux libres, nous avons repris l'ensemble de nos calculs relatifs à ces radicaux, en tenant compte de

l'hyperconjugaison de ces groupes $\rangle CH_2$. Cela nous a permis d'évaluer les densités de spin (électron découplé) sur ces hydrogènes (ρ_{H_2}). La comparaison des valeurs de a_H et ρ_{H_2} figurant dans le tableau II montre qu'à l'exception de l'uracile il existe un bon parallélisme entre ces deux quantités. Le rapport $Q_H = a_H/\rho_{H_2}$ est de l'ordre de 400 Gs, donc quelque peu supérieur à la valeur de 330 Gs prévisible théoriquement ([4]). Dans nos calculs nous avons utilisé les paramètres habituels pour l'hyperconjugaison ([5]), c'est-à-dire la valeur 0,7 pour l'intégrale d'échange β de la liaison adjacente au groupe CH_2. Il est à noter que si, comme l'ont envisagé plusieurs auteurs [([6]), ([7]), ([8])], on attribue à ce paramètre une valeur légèrement supérieure, la valeur de ρ_{H_2} serait augmentée et celle du rapport Q se rapprocherait considérablement de la valeur théorique : pour $\beta = 0,8$, Q est de l'ordre de 320 Gs. Ajoutons aussi qu'en pratique, comme l'a supposé Gordy, mais sans que cela soit une règle absolue, la densité de spin maximale, située en général sur l'atome du cycle adjacent au groupe CH_2 formé, est parallèle à ρ_{H_2}. Cette densité maximale est, par ailleurs, légèrement diminuée (de 0,04 à 0,08) dans les calculs tenant compte de l'hyperconjugaison.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) Ce travail a été exécuté dans le cadre de la Convention n° 61-FR-134 de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Comité Cancer et Leucémie).

([2]) J. N. HERAK et W. GORDY, *Proc. Nat. Asad. Sc. U. S.* 54, 1965, p. 1287.

([3]) B. PULLMAN et M.-J. MANTIONE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5643.

([4]) P. NORDIO, M. V. PAVAN et G. GIACOMETTI, *Theoret. Chim. Acta*, 1, 1963, p. 302.

([5]) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Interscience Publishers, New-York, 1963.

([6]) R. BERSOHN, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1066.

([7]) D. B. CHESNUT, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 43.

([8]) R. W. FESSENDEN et R. H. SCHULER, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2147.

(*Université de Paris, Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la radiorésistance de la nucléohistone.* Note (*) de MM. **Albert Van de Vorst**, **Marc Richir** et Mme **Draga Krsmanović-Simić**, présentée par M. Jean Lecomte.

On détermine les rendements en radicaux libres, formés par l'action du rayonnement X sur la nucléohistone en phase solide, de même que ceux caractérisant les composants isolés. La comparaison des résultats permet de mettre en évidence un accroissement de la radiorésistance du complexe protéique par rapport à la valeur qu'on peut prédire, si l'on ne tient pas compte d'interactions possibles entre les constituants. Le radical libre formé est localisé dans la partie protéique de la molécule.

Depuis quelques années, la méthode de la résonance de spin électronique a été appliquée à la détermination des rendements en radicaux libres induits par les rayonnements ionisants dans les protéines [(1)-(3)] et les acides nucléiques [(1)-(6)] en phase solide. Cette Note a pour but essentiel

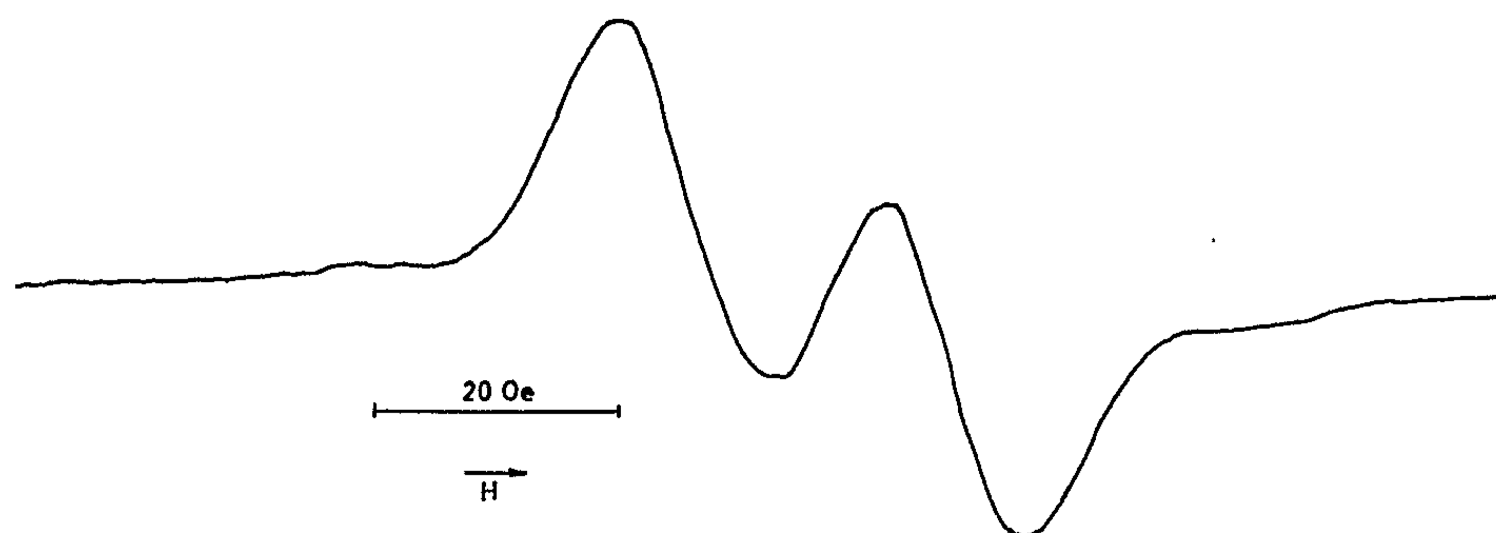


Fig. 1. — Spectre de l'histone irradiée sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K. Dose : 190 krd.

de tenter de mettre en évidence un effet de protection d'un des constituants de la nucléohistone par l'autre, à partir d'une comparaison des rendements radiolytiques qui caractérisent, d'une part, la molécule intégrale et, d'autre part, ses constituants pris isolément.

La nucléohistone (thymus de veau) a été obtenue, à l'état sec, par lyophilisation à partir d'un gel, mis à notre disposition par le Docteur E. Frédéricq. Il a été vérifié, par des tests de non-solubilisation dans des solutions 0,01 et 0,15 M en NaCl, que la lyophylisation n'avait entraîné aucune dégradation de la nucléohistone (7). Quant aux constituants qui proviennent de la nucléohistone en cause, ils ont été extraits de la manière

suivante : l'histone par une méthode (acide sulfurique) due à Butler et coll. [8], le DNA par la méthode de Kay, Simmons et Dounce [9]. Après extraction, chacune de ces substances a été lyophilisée.

Les échantillons ont été irradiés sous vide (10^{-5} mm de mercure) avec le rayonnement X (150 kV, 10 mA), aux températures de 100 et 300° K,

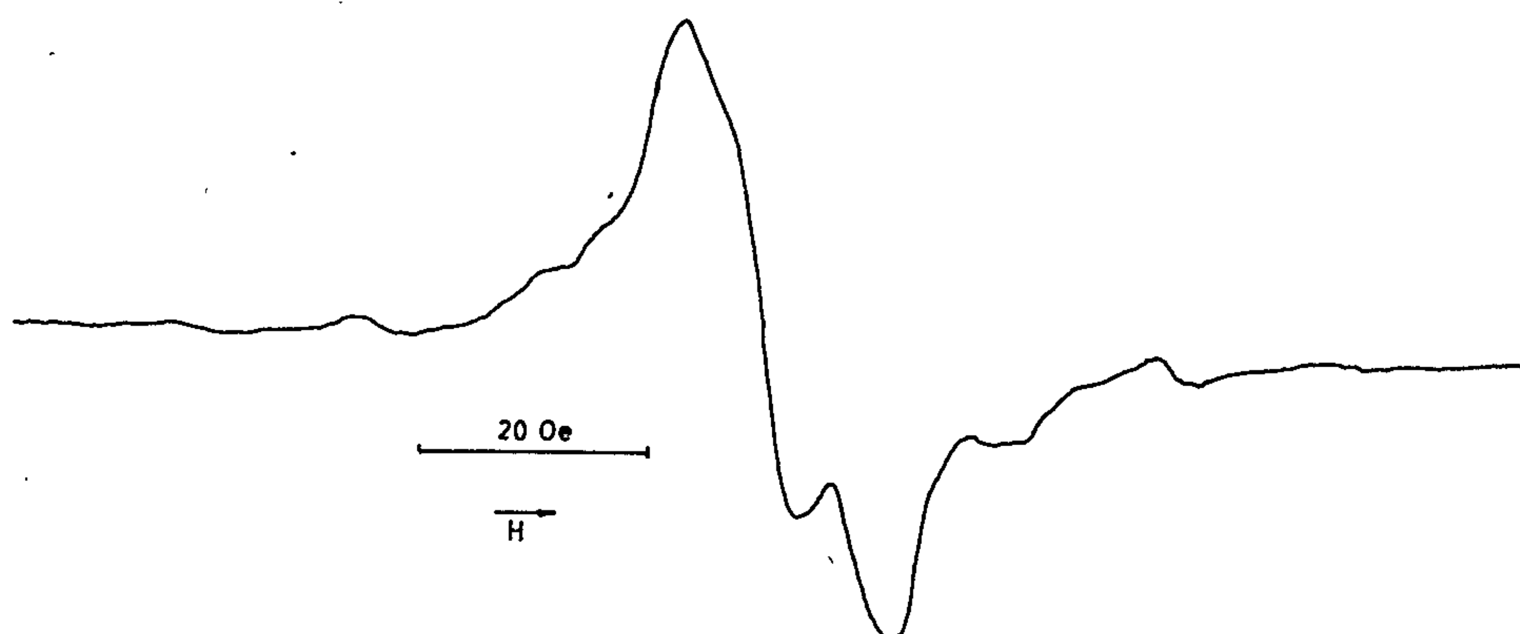


Fig. 2 *a*. — Spectre du DNA irradié sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K. Dose : 190 krad.

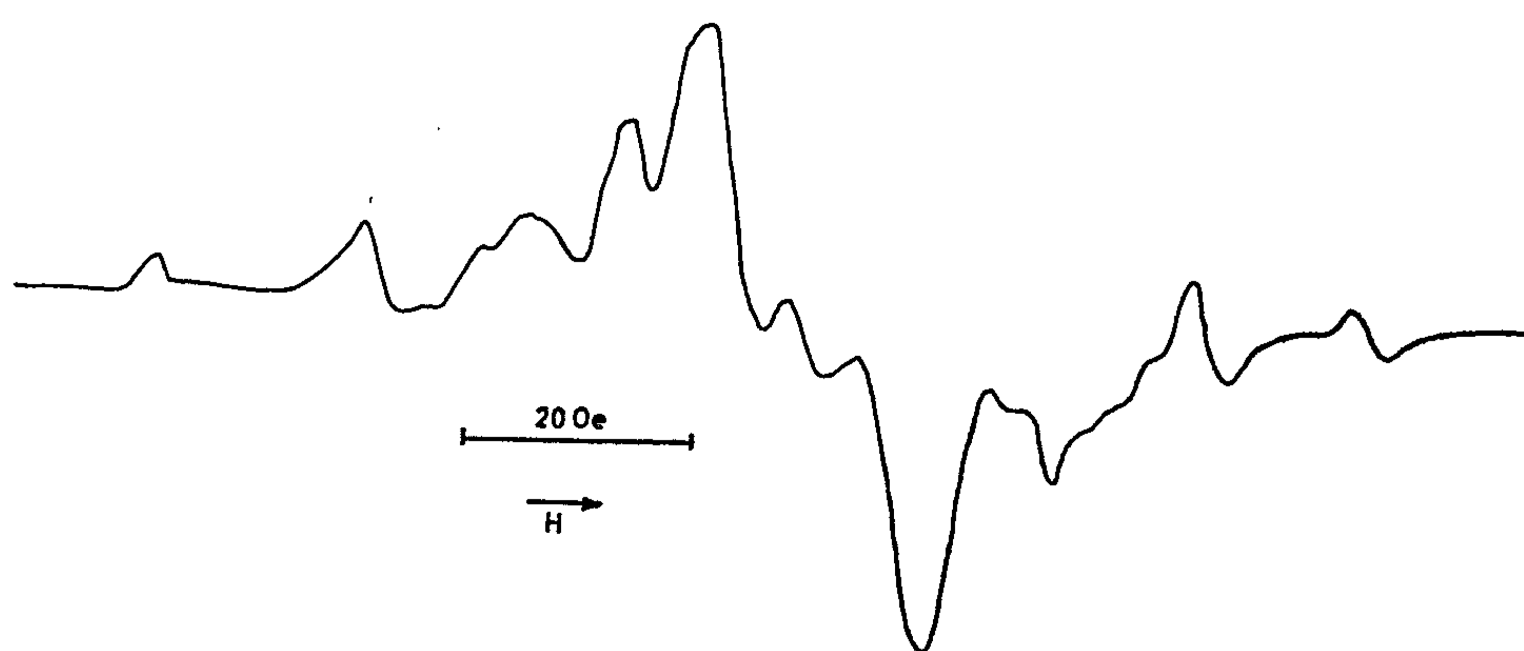


Fig. 2 *b*. — Spectre de la thymine irradiée sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K. Dose : 500 krad.

dans un domaine de doses qui s'étend de 40 à 350 krad. Les rendements radiolytiques, déduits de l'intensité des raies de résonance paramagnétique (spectromètre Varian du type 4502-06), selon la méthode du premier moment, sont rassemblés, pour la température de 300°K, dans le tableau I. Ainsi que le montrent les figures 1 et 3, on obtient, à cette température, pour la nucléohistone, un doublet semblable à celui fourni par l'histone irradiée, ce qui suggère une localisation préférentielle du radical libre dans la partie protéique du complexe.

TABLEAU I.

	300° K.	
Substances.	Description du signal.	G (radic./100 eV).
Histone...........	Doublet symétrique d'une largeur totale de 32 Oe, avec structure dans les pieds (*fig* 1).	2,7
DNA.............	Multiplet caractéristique de la thymine (*fig.* 2 *a*)	0,5
Nucléohistone.....	Identique à celui de l'histone mais moins bien marqué (*fig.* 3).	0,9

Dans le cas particulier du DNA, le spectre obtenu à cette même température présente une structure hyperfine comparable à celle caractérisant la thymine irradiée (*fig.* 2 *b*). A ce propos, il convient de noter que, suivant les résultats récents obtenus dans notre laboratoire ([10]), ni la force ionique, ni la nature de l'électrolyte de la solution à partir de laquelle le DNA de



Fig. 3. — Spectre de la nucléohistone irradiée sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K Dose : 260 krd.

thymus de veau est lyophilisé, n'influence la forme du spectre de résonance paramagnétique électronique de cette substance à l'état sec.

La propriété sans doute la plus remarquable, qui émerge du tableau I, est le fait que la nucléohistone considérée est caractérisée par un G pratiquement identique à celui du DNA correspondant.

D'autre part, en faisant la supposition que les états excités produits par l'irradiation, et qui doivent finalement conduire aux radicaux libres, se distribuent suivant la fraction électronique des constituants, on peut calculer le rendement radiolytique de la nucléohistone. Compte tenu du rapport en poids de l'histone et du DNA qui, dans le cas actuel, s'élève à 1,3, on trouve 1,7 à 300°K, soit une valeur nettement supérieure à celle fournie par l'expérience. Ce résultat indique donc clairement que la nucléohistone ne se comporte pas vis-à-vis du rayonnement comme un simple mélange de ses deux composants, mais, qu'en fait, la nouvelle structure, par des interactions dont la nature détaillée ne peut être analysée à partir des expériences actuelles, présente une exaltation marquée de la radiorésistance. Il est à noter, qu'à 100°K, les spectres de l'histone et de la

nucléohistone sont quelque peu différents. Toutefois, cette modification n'implique aucun changement quant aux conclusions relatives à la température ordinaire.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) A. MÜLLER, *Int. J. Rad. Biol.*, 5, 1962, p. 199.
(2) T. HENRIKSEN, *Universitets forlaget*, Oslo, 1963.
(3) A. CHECCUCCI, J. DEPIREUX et J. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1585.
(4) A. EHRENBERG, L. EHRENBERG et G. LÖFROTH, *Nature*, 200, 1963, p. 376.
(5) A. MÜLLER, *Int. J. Rad. Biol.*, 5, 1962, p. 199 et 8, 1964, p. 131.
(6) A. VAN DE VORST, F. VILLÉE et J. DUCHESNE, *Int. J. Rad. Biol.*, 9, 1965, p. 259.
(7) E. CHARGAFF et J. N. DAVIDSON, *The Nucleic Acids*, Academy Press, New York, I, 1955, p. 314.
(8) J. A. V. BUTLER, P. F. DAVIDSON, D. W. F. JAMES et K. V. SHOOTER, *Biochim. Biophys. Acta*, 13, 1954, p. 224.
(9) E. R. M. KAY, N. S. SIMMONS et A. L. J. DOUNCE. *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1724.
(10) D. KRSMANOVIĆ-SIMIĆ, M. RICHIR et A. VAN DE VORST (résultats en voie de publication).

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur les nombres d'extrapolation tirés des courbes de survie de diverses populations de* Chlorella pyrenoidosa *Chick. après action des rayons X.* Note (*) de M. **Roland Gilet**, transmise par M. Louis Néel.

Dans les irradiations de l'organisme unicellulaire *Chlorella*, le nombre d'extrapolation tiré des courbes de survie de populations de jeunes cellules, qui devrait être voisin de 1, est en fait plus grand que celui tiré de populations hétérogènes, ce qui pose le problème de la signification de ce nombre d'extrapolation.

La viabilité clonale, étudiée sur des populations de cellules isolées, permet de tracer des courbes de survie après irradiation qui sont le plus souvent de la forme A ou B de la figure 1 en coordonnées semi-logarithmiques (dose en échelle arithmétique sur l'axe des abscisses, survie en échelle logarithmique sur l'axe des ordonnées). A est une exponentielle pure; B est une courbe à épaulement où le phénomène exponentiel ne devient prépondérant qu'après une certaine dose; le prolongement de la partie exponentielle de B coupe l'axe des ordonnées en un point dont la valeur n est appelée nombre d'extrapolation [*voir* notamment ([1])].

Dans la théorie de la cible, n est interprété comme le nombre de cibles qui doivent être touchées par cellule pour inactiver celle-ci : c'est donc une caractéristique des cellules étudiées, au même titre que la pente p de la partie exponentielle qui traduit la radiosensibilité. L'abscisse de l'épaulement e découle des valeurs de p et de n.

J'ai tracé des courbes de survie pour *Chlorella pyrenoidosa* dans les conditions suivantes :

— irradiation aux rayons X d'énergie moyenne [*voir* spectre, *fig.* 1 de ([2])]; six doses de rayonnements allant de 5 à 30 krd; débit de dose 0,8 krd/mn; population hétérogène dite H de Chlorelles;

— irradiation à l'obscurité, à 25°C (température de culture) dans du milieu normalement aéré, calcul des paramètres des courbes à la machine à calculer γ 30 BULL de façon à éliminer l'apport subjectif de l'expérimentateur [Programme d'après ([3])].

Considérant *Chlorella pyrenoidosa* comme un organisme haploïde ([4]), je m'attendais à trouver n voisin de 1 comme pour les levures haploïdes [([5]), ([6])]. Pour 42 courbes, j'ai obtenu des valeurs de n allant de 1,07 à 6,48 avec pour valeur moyenne 2,26. Ces fluctuations de n ne peuvent pas provenir des fluctuations de l'irradiation puisque deux irradiations successives portant sur deux échantillons extraits de la même population conduisent à deux courbes très voisines.

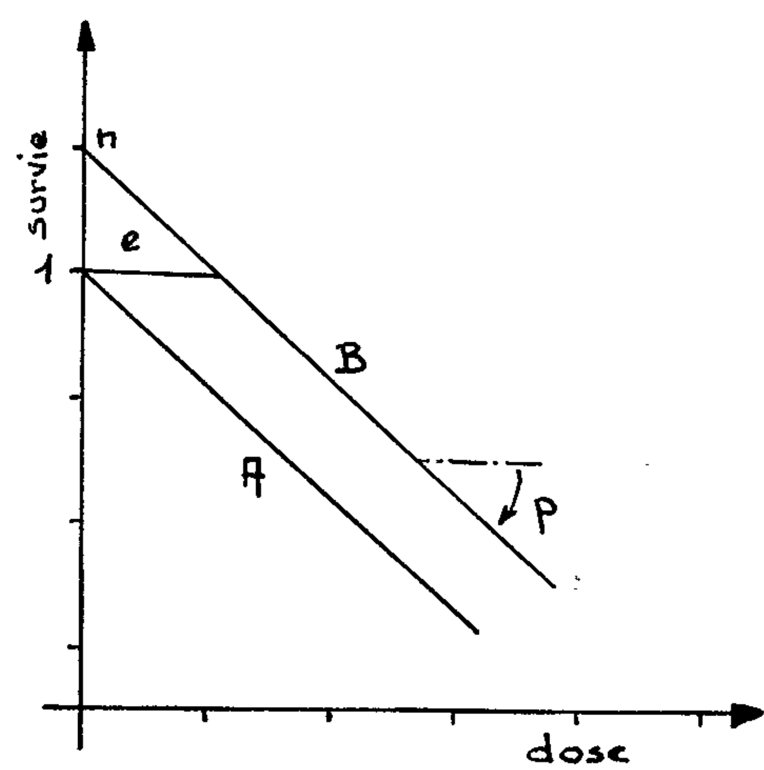


Fig. 1.

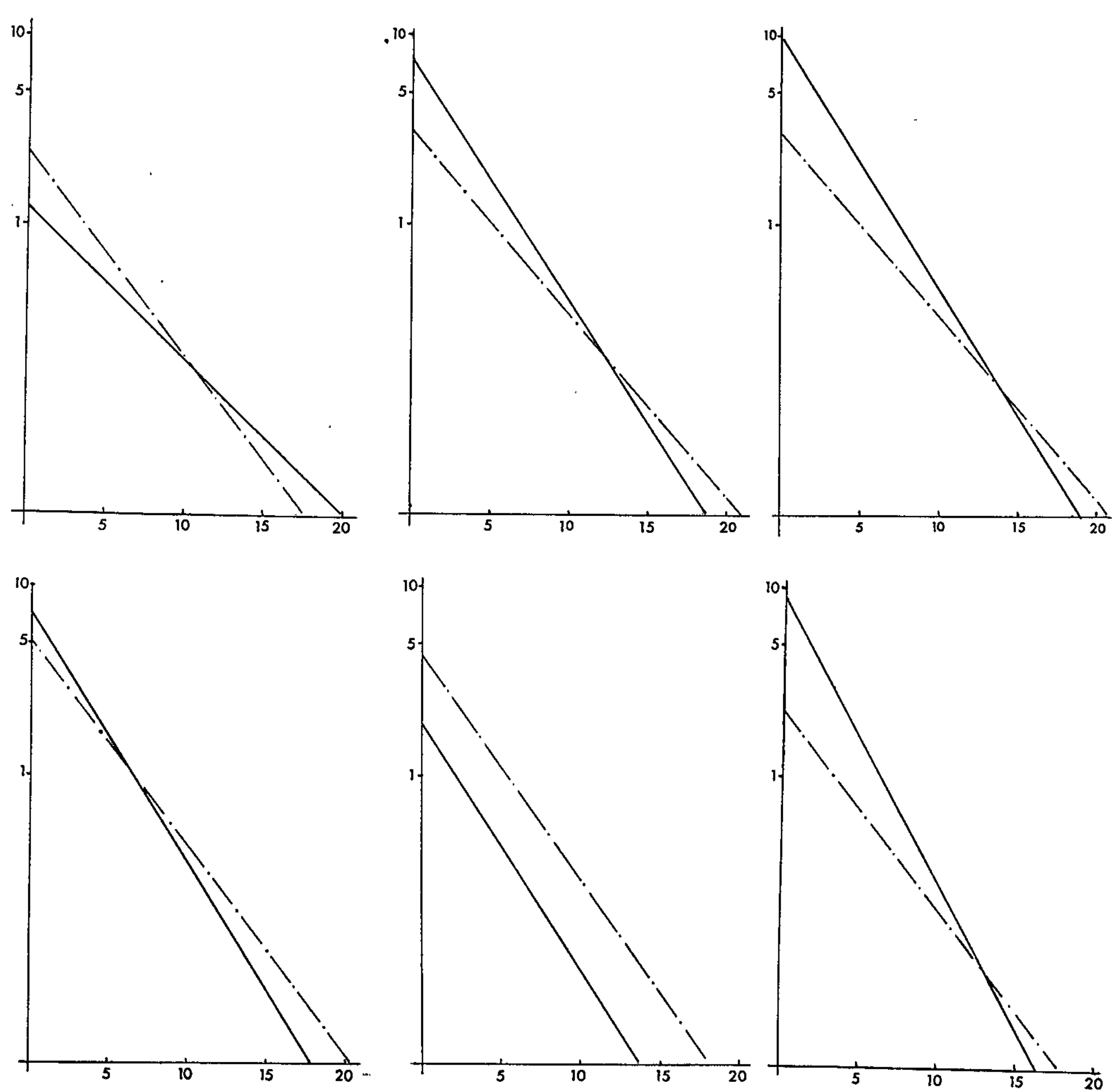


Fig. 2.
Abscisse : doses en kilorad; Ordonnées : survie.
Courbe de survie de la population H en tirets
et courbe de survie de la population J, tirée de H en trait plein.

La valeur 1,07 corrobore les idées de départ; la valeur moyenne, 3 environ, amènerait à considérer *Chlorella* comme diploïde; les grandes valeurs de *n* traduiraient la présence dans H de cellules à nombre de cibles élevé, donc de cellules se trouvant en fin de cycle quand les synthèses précédant la division (qui s'opère ici en 4, 8 ou 16 cellules filles) sont en cours ou achevées.

J'ai alors sélectionné des populations de cellules renfermant 85 % de cellules très jeunes (population J) en recueillant le surnageant après centrifugation à 500 g pendant 15 mn d'une suspension de la population H. Ces populations J devaient fournir des courbes de survie différant de celles des populations H par *n* plus faible, par une radiosensibilité égale ou plus grande et par un épaulement *e* plus court. Or, sauf dans un cas sur 10 (exemples *fig.* 2), si *p* est plus grand pour J que pour H, par contre *e* se trouve dans la même gamme de doses et *n* est plus grand pour J que pour H.

Ces résultats ne s'accordent donc pas avec la théorie de la cible. On pourrait les interpréter en faisant de *e* et *p* des caractéristiques, plus fondamentales que *n*, d'une population irradiée : *e* représenterait un phénomène à seuil qui ne serait pas nécessairement lié à un nombre de cibles, *p* traduirait la radiosensibilité et *n* serait la simple résultante des deux valeurs précédentes.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) OLIVER et SHEPSTONE, *Phys. Med. Biol.*, 9, 1964, p. 167.
(2) GILET, SANTIER et VILLEROUX, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1985.
(3) PORTER, *Brit. J. Rad.*, 37, 1964, p. 610.
(4) CHADEFAUD et EMBERGER, *Traité de Botanique systématique*, 1960.
(5) MAGNI, *Nuovo cimento*, 10, 1960, supp. 2, p. 221.
(6) BARSUKOV, MALINOVSKII et MITIUSHOVA, *Radiobiologiya*, 3, 1963, p. 738.

(*Laboratoire de Biologie végétale du Centre d'Études nucléaires,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

BIOCHIMIE. — *Changements conformationnels du ferricytochrome c : effet du cyanure, du pH basique et de la guanidine.* Note (*) de MM. **Emanuel Shechter** et **Pedro Saludjian**, présentée par M. Jean Roche.

Il est montré qu'à l'état natif la structure tertiaire du ferricytochrome *c* est déterminée par l'existence de liaisons de coordination entre l'héme et des groupes de la chaîne polypeptidique. Leur destruction par des agents coordinants (cyanure) et par le pH basique entraîne une modification de cette structure. L'action des agents dénaturants entraîne de plus une modification de la structure secondaire.

Récemment Schejter et George [1] ont montré que les agents dénaturants des protéines (urée, guanidine, température), de même que les agents coordinants du groupe héme (imidazole), conduisent à la disparition de la bande d'absorption à 695 mμ du ferricytochrome *c* de mammifères. Des résultats analogues avaient été obtenus par Horecker avec d'autres agents coordinants : le cyanure [2] et l'azide [3], et par Theorell par action du pH basique [4]. Par ailleurs, il s'est avéré impossible de reproduire cette bande d'absorption par addition de composés aminés à d'autres hémoprotéines ou à des hémopeptides du cytochrome *c*. Cet ensemble de résultats a conduit Schejter et George [1] à associer la disparition de cette bande à un changement conformationnel du ferricytochrome *c*.

Pour essayer de préciser la nature du changement conformationnel dans les différents cas, nous avons entrepris l'étude de l'effet d'un certain nombre d'agents sur l'absorption du ferricytochrome *c* de cœur de cheval — désigné par la suite *cc* — dans la région spectrale comprise entre 270 et 300 mμ, région sensible aux changements conformationnels des protéines. En spectroscopie différentielle l'exposition d'un groupe tryptophyl de l'intérieur de la protéine au solvant se manifeste par l'apparition d'un premier minimum à 292-294 mμ, et d'un deuxième minimum moins prononcé à 285-287 mμ [5]. L'exposition d'un groupe tyrosyl se manifeste dans les mêmes conditions par l'apparition d'un minimum unique à 285-287 mμ [6].

L'absorption du *cc* dans la région aromatique ($\varepsilon_{280} = 22\,000$) est trop élevée pour être due aux quatre groupes tyrosyls et au seul groupe tryptophyl que contient la molécule protéique. Nous avons pu mettre en évidence la contribution importante du groupe héme ($\varepsilon_{280} = 8\,000$) par l'étude d'un hémopeptide, préparé suivant la méthode décrite par Margoliash [7], et dépourvu de groupes aromatiques. L'étude systématique de ce peptide dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées pour le *cc* nous a permis de plus d'éliminer les variations d'absorption dues à l'héme. Toutes les valeurs reportées dans cette Note correspondent uniquement aux valeurs d'absorption des groupes aromatiques.

Nous décrirons dans cette Note l'action du cyanure de potassium 0,1 M entre pH 8 et 10, — concentration suffisante à ces pH pour coordiner entièrement et rapidement l'héme ([2]) — du pH basique, et de la guanidine 3,6 M qui possède une action dénaturante sur la plupart des protéines.

Sur la figure 1 nous avons porté le spectre différentiel obtenu en comparant le *cc* coordiné par le cyanure (*cc*-CN) au *cc* natif. Nous observons un minimum à 290 mμ ($\Delta\varepsilon = -4\,200$) et un deuxième minimun de grandeur comparable à 282-284 mμ ($\Delta\varepsilon = -3\,700$). Ce spectre correspond

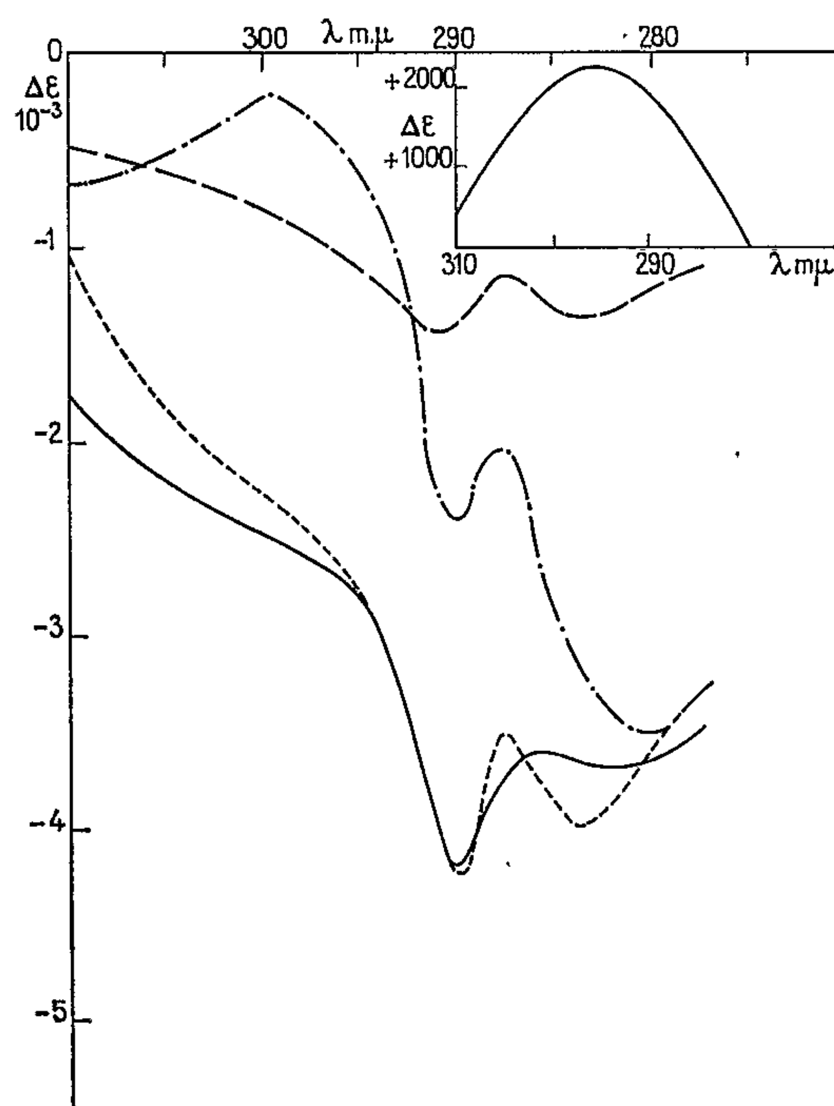


Fig. 1.

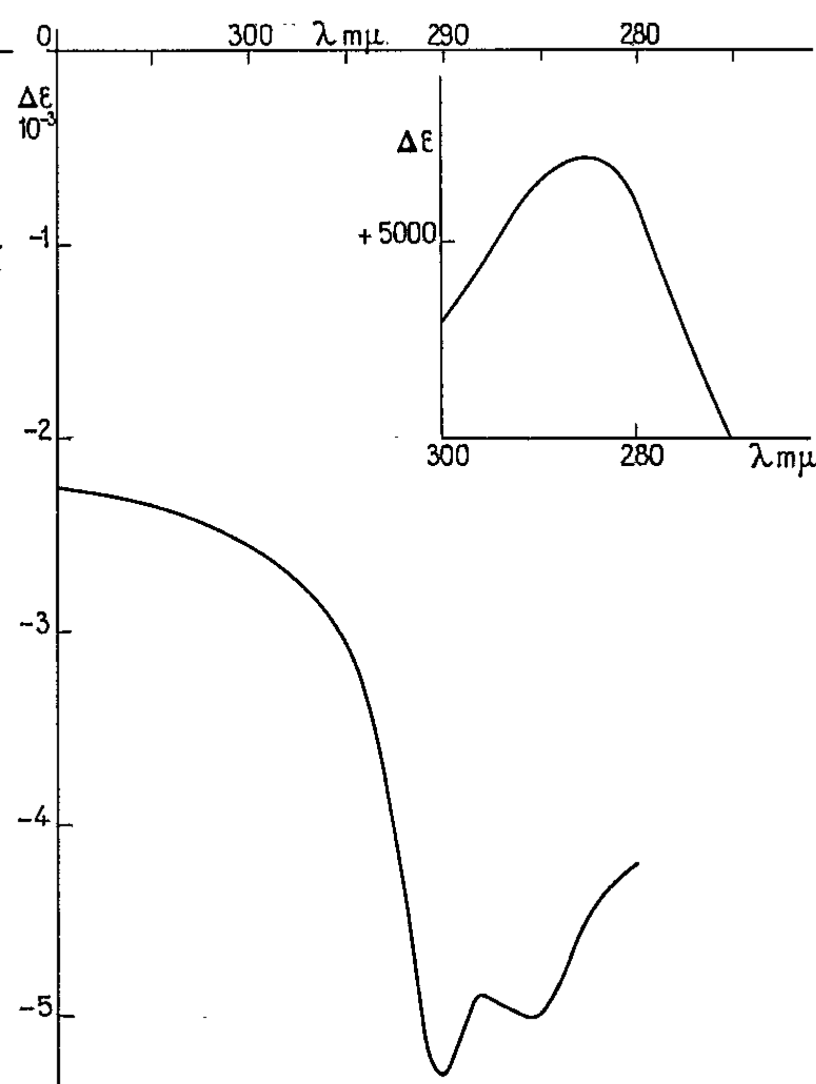


Fig. 2.

Fig. 1.

Spectres différentiels : ———— *cc*-CN pH 8, tampon trisma 0,5 M; —·— *cc* pH 11, tampon phosphate 0,05 M + NaOH 0,1 M; ------- *cc* pH 11, corrigé pour l'ionisation d'une tyrosine; — — — *cc* pH 9,2, tampon trisma 0,05 M.

Solution de référence : *cc* pH 6,9, tampon phosphate 0,012 M.

Insertion : acétyltyrosine pH 11-acétyltyrosine pH 7,5 ([12]).

Fig. 2.

Spectres différentiels : ———— *cc* guanidine 3,6 M, pH 6,9.

Solution de référence : *cc* pH 6,9.

Insertion : *cc* guanidine 3,6 M, pH 11-*cc* guanidine 3,6 M, pH 6,9.

Les mesures d'absorption ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Zeiss PMQ IV, à 10°, et à des concentrations de *cc* de l'ordre de 10^{-4}-10^{-5} M.

à une exposition des groupes aromatiques et donc à un changement conformationnel. Bien que la présence des deux minimums indique une exposition du groupe tryptophyl, leur position et leur grandeur relative impliquent une exposition simultanée des groupes tyrosyls.

Sur la même figure nous avons représenté le spectre différentiel *cc* pH 11-*cc* pH 6,9. Ce spectre présente deux minimums à 280 et 290 mμ. A pH 11 toutefois les groupes tyrosyls peuvent être ionisés, ce qui aurait comme conséquence une augmentation d'absorption. Les mesures effectuées à 242 mμ, où seul le phénomène d'ionisation est apparent, indiquent que l'équivalent d'une tyrosine est ionisé. En tenant compte de cette ionisation (insertion de la figure 1), on obtient un spectre différentiel pratiquement identique à celui du *cc*-CN. Il est probable que le changement conformationnel dû à l'action du pH basique est le même que celui dû à l'action coordinante du cyanure.

Le fait qu'à pH 11 seul l'équivalent d'une tyrosine soit ionisé indique des pK d'ionisation « anormalement » élevés. Le changement conformationnel n'est donc pas suffisant pour normaliser le pK d'ionisation des groupes tyrosyls et ne doit provoquer qu'une exposition partielle de ces groupes.

L'action du pH basique se manifeste déjà à pH 9. L'exposition moins prononcée à ce pH (*fig.* 1) indique un état de transition. Ceci est compatible avec des résultats récents, montrant, par l'étude de la cinétique de la réduction du *cc*, l'existence de deux formes distinctes à ce pH ([8]).

Sur la figure 2 nous avons porté le spectre différentiel *cc* guanidine-*cc* natif. Comme dans le cas du cyanure et du pH basique, les positions et la valeur relative des deux minimums indiquent une exposition simultanée des groupes tyrosyls et tryptophyl. Néanmoins les valeurs plus négatives des deux minimums ($\Delta\varepsilon_{290} = -5\,400$, $\Delta\varepsilon_{284} = -5\,000$) semblent montrer une exposition plus prononcée dans le cas de la guanidine. Ceci est confirmé par le spectre différentiel *cc* guanidine pH 11-*cc* guanidine pH 6,9 qui correspond à une titration de 3,6 tyrosines et donc à une exposition complète de tous les groupes tyrosyls.

Nous avons également effectué des mesures de perturbation par le solvant ([9]) (20 % d'éthylène-glycol). Bien que le petit nombre de groupes aromatiques perturbés, ajouté à l'absorption importante de l'héme, rende les expériences délicates, il est possible de conclure d'une part, que le groupe tryptophyl est partiellement exposé au solvant à l'état natif, et d'autre part, qu'en présence de cyanure ce groupe s'expose entièrement et les groupes tyrosyls partiellement. Par contre. la perturbation en présence de guanidine indique clairement une exposition complète au solvant de tous les groupes aromatiques.

De l'ensemble des résultats décrits ci-dessus, on peut conclure qu'il existe deux niveaux différents d'exposition des groupes aromatiques : une exposition complète du groupe tryptophyl, accompagnée d'une exposition partielle des groupes tyrosyls, qui est obtenue par l'action du cyanure et du pH basique; une exposition complète de tous les groupes aromatiques qui est obtenue par l'action de la guanidine. A ces deux niveaux d'exposition différents, devraient correspondre deux conformations différentes.

L'effet qui accompagne la coordination du groupe héme par le cyanure implique, qu'à l'état natif, il existe une liaison de coordination entre un groupe d'un amino acide de la chaîne polypeptidique et le fer du groupe héme. Cette liaison maintient la chaîne polypeptidique dans une position particulière dans laquelle les groupes aromatiques ne sont pas en contact avec le solvant; sa destruction entraîne une modification de la structure tertiaire qui permet l'exposition de ces groupes. Une modification structurale de même nature permet d'expliquer l'exposition observée par l'action du pH basique.

Ces faits confirment la structure en « crevasse fermée » proposée par George et Lyster en 1958 [10].

L'exposition plus prononcée observée par l'action de la guanidine indique qu'à une modification de la structure tertiaire s'ajoute une modification de la structure secondaire. Ceci est en accord avec l'effet dénaturant de la guanidine, et a été confirmé pour le *cc* par étude de la dispersion optique rotatoire [11].

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) A. SCHEJTER et P. GEORGE, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 1045.
(2) B. L. HORECKER et A. KORNBERG, *J. Biol. Chem.*, 165, 1946, p. 11.
(3) B. L. HORECKER et J. N. STANNARD, *J. Biol. Chem.*, 172, 1948, p. 586.
(4) H. THEORELL et A. AKESSON, *Science*, 90, 1939, p. 67.
(5) J. W. DONAVAN, M. LASKOWSKI Jr. et H. A. SCHERAGA, *Biochem. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 455.
(6) M. LASKOWSKI Jr., J. M. WIDOM, M. L. MC FADDEN et H. A. SCHERAGA, *Biochem. Biophys. Acta*, 19, 1956, p. 581.
(7) E. MARGOLIASH, N. FROWIRTH et E. WIENER, *Biochem. J.*, 71, 1959, p. 559.
(8) C. GREENWOOD et G. PALMER, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 3660.
(9) T. T. HERSKOVITS et M. LASKOWSKI Jr., *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2481.
(10) P. GEORGE et R. L. J. LYSTER, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 44, 1958, p. 1088.
(11) D. W. URRY et P. DOTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2756.
(12) J. W. DONAVAN, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 67.

(13) Ce travail a bénéficié de l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*Laboratoire de Génétique physiologique,*
C. N. R. S., B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La toxine figurée de* Bacillus thuringiensis. *Technique de séparation et composition en acides aminés.* Note (*) de Mlle **Marguerite-Marie Lecadet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une technique de séparation des cristaux de *B. thuringiensis* par émulsion dans le tétrabromoéthane a été mise au point. La nature purement protéique de ces inclusions cristallines a été vérifiée et leur composition en acides aminés établie. Celle-ci est voisine pour les inclusions des souches envisagées, var. Berliner et var. Anduze, notamment en ce qui concerne la teneur élevée en aminoacides dicarboxyliques.

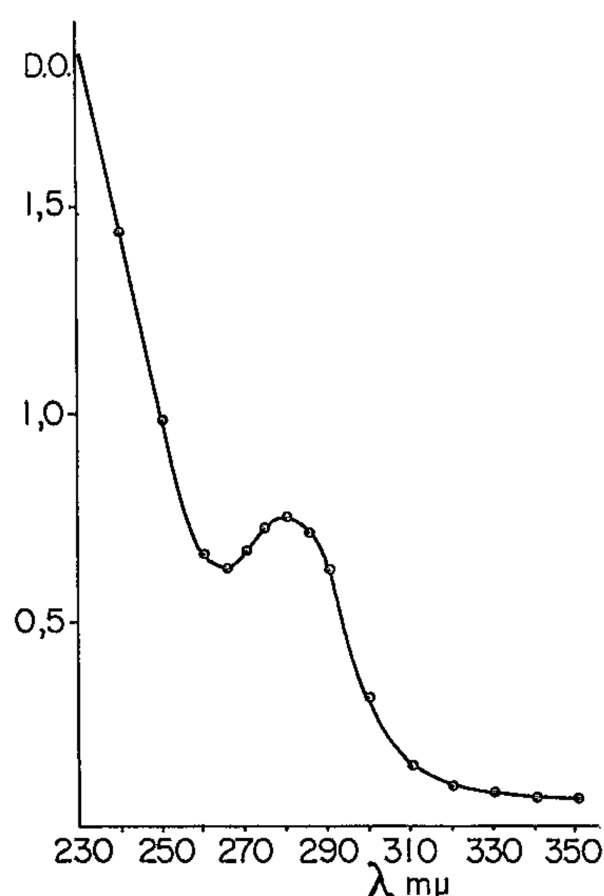
Bacillus thuringiensis est une bactérie pathogène de certains lépidoptères (notamment *Pieris brassicæ* et *Bombyx mori*), qui se distingue de *B. cereus* par la propriété de former au cours de la sporulation une inclusion de forme bipyramidale, visible au microscope optique et appelée cristal dans la littérature [1]. La nature protéique de cette inclusion, qui est libérée dans le milieu de culture après la lyse des bactéries et sa solubilité en milieu alcalin de pH > 12 furent mises en évidence en 1955 par Hannay et Fitz-James [2] et en 1956 par Angus [3]. Ces mêmes auteurs ont les premiers obtenu des préparations pures de cristaux en éliminant les spores présentes, soit par broyage, soit par germination spontanée suivie d'autolyse et de centrifugations différentielles. De cette manière on ne pouvait obtenir que de très faibles quantités de cristaux.

Il était nécessaire de disposer d'une technique plus efficace et plus rapide, et pour ce faire nous nous sommes inspirée d'une méthode décrite par Angus en 1959 [4] et qui consistait à émulsionner le mélange de spores et de cristaux dans le fluorocarbone (trifluorotrichloroéthane). Nous avons utilisé un solvant lourd : le tétrabromoéthane ($d = 2,9$).

Les cultures de *B. thuringiensis* sont réalisées en milieu peptoné et glucosé, dans des cuves de 10 l, avec aération continue, à 30°. Lorsque la lyse des bactéries est totale, soit 48 h après le début de l'incubation, les cultures sont centrifugées à grande vitesse et la préparation ainsi recueillie contient : des spores, des cristaux, des débris cellulaires et des bactéries non sporulées qui sont éliminées par une incubation en chlorure de sodium molaire, suivie de lavages à l'eau distillée. Le mélange de spores et de cristaux (20 à 30 g de culot humide) est alors remis en suspension au moyen d'un broyeur-mélangeur dans 200 ml d'eau distillée ; cette suspension est conservée à 2° pendant une semaine, puis diluée, à raison de 2 g de matière humide pour 900 ml d'eau. On ajoute à cette préparation 100 ml de tétrabromoéthane et l'on réalise une émulsion en provoquant une agitation violente au moyen d'une turbine, pendant une durée variant de 30 s à 1 mn. Après cessation de l'agitation l'émulsion se sépare en deux couches : le solvant entraîne dans la phase inférieure les spores qui sont hydrophobes, les cristaux restent dans la phase supérieure. La phase aqueuse est de

nouveau émulsionnée dans le solvant, jusqu'à élimination totale des spores. La séparation est suivie au microscope et la durée de l'extraction est déterminée d'après cet examen. Les cristaux recueillis par centrifugation de la phase aqueuse subissent alors plusieurs lavages à l'eau distillée et nous obtenons de cette manière des préparations dont la teneur en spores ne dépasse pas 1 %. Le rendement de la séparation est de 1 à 2 g de cristaux pour 10 l de culture, et cette technique est applicable aux différentes souches de *B. thuringiensis*.

Nature protéique des cristaux. — Les études antérieures de Angus ([3]) sur la nature et la composition des cristaux concernaient principalement



Spectre d'absorption dans l'ultraviolet d'une préparation de cristaux de *B. thuringiensis*, solubilisés par la soude 0,01 N.

la souche Sotto (Serotype IV) ([5]). Le travail que nous avons entrepris sur l'inclusion parasporale dont nous avons montré l'hydrolyse par les protéases de *Pieris brassicæ* [([6]), ([7])] a été réalisé sur les souches Berliner (Serotype I) et Anduze (Serotype III) ([8]). Il convenait donc de vérifier la nature protéique des cristaux de ces souches. Nous avons vérifié l'absence de sucres en dosant les oses totaux par la méthode à l'orcinol ([9]). Cette technique permet de doser les sucres libres ou engagés dans des nucléotides ou des complexes glucoprotéiques. Un tel dosage qui aurait permis de mettre en évidence moins de 10 μg d'oses, effectué sur 2,5 mg d'une suspension de cristaux, n'a révélé la présence d'aucune trace de sucres dans la prise d'essai.

De plus, chaque préparation de cristaux est soumise aux tests suivants :

— poids sec sur un volume donné de la préparation maintenue à 110° ;

— dosage de protéines selon la technique de Lowry ([10]); une fraction

donnée de la préparation est solubilisée dans la soude 0,1 N et le dosage est effectué sur cette solution. La quantité de protéines, exprimée en milligrammes par millilitre et calculée au moyen d'une gamme référence d'albumine bovine, correspond à la valeur du poids sec obtenue pour la préparation considérée;

— dosage de l'azote : le dosage selon la technique colorimétrique de Nessler [11] est effectué, après minéralisation, sur une fraction de la dissolution sodique utilisée pour le dosage des protéines. Les pourcentages d'azote sont compris entre 15,6 et 16,2.

Enfin, nous avons mesuré l'absorption dans l'ultraviolet d'une extraction alcaline de cristaux (dans la soude 0,01 N) pour les longueurs d'ondes comprises entre 240 et 350 mμ. Le spectre obtenu pour cette préparation est typiquement celui d'une protéine (*fig.*).

TABLEAU I.

Composition en acides aminés des cristaux de B. thuringiensis.

Acides aminés.	Var. Berliner (%) [a].	Var. Anduze (%) [b].	Var. Sotto (%) [c].
Aspartique	12,57	11,0	9,5
Thréonine	5,76	5,1	5,2
Sérine	4,37	5,6	5,6
Glutamique	12,0	14,3	12,9
Proline	4,37	4,9	6,7
Glycine	4,25	4,5	2,7
Alanine	3,80	4,1	3,2
Cystine	1,35	1,34	1,1
Valine	5,0	5,1	5,0
Méthionine	1,53	1,65	0,6
Isoleucine	4,4	5,1	
Leucine	7,65	7,93	10,4
Tyrosine	6,62	5,9	3,9
Phénylalanine	6,77	5,2	7,4
Lysine	3,4	4	4,2
Histidine	2,65	3,3	1,7
Arginine	7,81	7,5	9,4
Tryptophane [d]	2,05	1,76	2,1

[a] Cette analyse a été effectuée dans le laboratoire de M. P. Jolles.
[b] Moyenne des résultats obtenus sur trois analyses.
[c] Résultats obtenus par Angus [3] au moyen d'une technique de dosage par chromatographie sur papier.
[d] Dosage colorimétrique selon Spies et Chambers [13].

Composition en acides aminés. — L'analyse quantitative de la composition en acides aminés des cristaux des souches Berliner et Anduze a été effectuée à l'autoanalyseur, selon la technique automatique de Moore modifiée par Piez et Morris [12], après hydrolyse de 1 mg de préparation par HCl 6 N pendant 18 h à 108°, en tube scellé, sous vide.

Les résultats présentés dans le tableau I mettent en évidence la prédominance des acides aminés dicarboxyliques, aspartique et glutamique, dont la teneur est voisine de 25 % dans les deux cas. Nous remarquons aussi les proportions importantes d'arginine, du groupe leucine + isoleucine, et, dans le cas de la souche Berliner, des acides aminés aromatiques : tyrosine et phénylalanine. La composition des cristaux de la souche Anduze est comparable à celle de la souche Berliner; nous observons cependant quelques différences, la plus marquante concerne la tyrosine et la phénylalanine qui sont ici en proportion nettement plus faible.

Des résultats assez voisins avaient été obtenus par Angus ([3]) avec les cristaux de la souche Sotto, au moyen d'une technique de chromatographie sur papier, dont la précision est moins grande que celle de la technique automatique et qui ne permet pas le dosage de l'isoleucine. Il semble donc que la composition en acides aminés de l'inclusion cristalline de *B. thuringiensis* varie assez peu selon les différentes souches considérées.

La teneur élevée en acides aminés dicarboxyliques (25 %) contribue à expliquer le caractère acide de la protéine du cristal, dont le point isoélectrique se situe, selon Hannay et Fitz-James ([2]), autour de pH 5,0, pH pour lequel on observe la précipitation des préparations solubles.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) C. L. HANNAY, *Nature*, 172, 1953, p. 1004.
([2]) C. L. HANNAY et P. C. FITZ-JAMES, *Can. J. Microbiol.*, 1, 1955, p. 694.
([3]) T. A. ANGUS, *Can. J. Microbiol.*, 2, 1956, p. 416.
([4]) T. A. ANGUS, *J. Insect Pathology*, 1, 1959, p. 97.
([5]) H. DE BARJAC et A. BONNEFOI, *Entomophaga*, 7, 1962, p. 5.
([6]) M. LECADET et D. MARTOURET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2457.
([7]) M. LECADET, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1965.
([8]) M. LECADET et D. MARTOURET, *Comptes rendus, Coll. Int. Path. Insectes*, Paris, 1962, p. 204.
([9]) C. FRANÇOIS, R. D. MARSCHALL et A. NEUBERGER, *Biochem. J.*, 83, 1962, p. 335.
([10]) O. H. LOWRY, N. J. ROSEBROUGH, A. L. FARR et R. J. RANDALL, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
([11]) M. J. JOHNSON, *J. Biol. Chem.*, 137, 1941, p. 575.
([12]) K. A. PIEZ et L. MORRIS, *Anal. Biochem.*, 1, 1960, p. 187.
([13]) J. R. SPIES et D. C. CHAMBERS, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 1249.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, 25, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

BIOCHIMIE. — *Étude des complexes histones-glycoprotéides.* Note (*)
de MM. **Philippe Roussel, Pierre Sautière, Raymond Havez** et **Gérard Biserte**, présentée par M. Jean Roche.

Les histones extraites des noyaux de thymus de veau se combinent *in vitro* à différents types de glycoprotéides acides : glycosaminoglycuronoglycanes comme l'héparine ou les chondroïtinesulfates, glycoprotéines acides (orosomucoïde ou haptoglobine) et sialoglycopeptides isolés de produits d'hydrolyse papaïnique des mucines bronchiques. Ces complexes sont caractérisés en électrophorèse sur papier et en gel d'amidon à différents pH. Leur formation modifie les propriétés physico-chimiques des histones et résulte de l'union par une liaison saline des groupements sulfate ou des résidus terminaux d'acide sialique avec les groupements ε-NH_2 de la lysine.

Des complexes « polysaccharides-protéines » ont été caractérisés dans la substance fondamentale, dans de nombreuses sécrétions épithéliales, dans le cartilage. Leur formation *in vitro* a été démontrée avec des protéines comme la sérumalbumine et les protamines et avec des glycosamino-glycuronoglycanes sulfatés. Nous avons repris cette étude en mettant en œuvre trois types de glycoprotéides acides et en recherchant leurs possibilités d'association avec les histones.

Les histones sont extraites des noyaux isolés de thymus de veau par la technique de Johns et Butler (1), qui permet de les séparer en quatre fractions F_1, F_{2b}, F_{2a} et F_3, caractérisées par leurs rapports lysine/arginine. La fraction 1 est un groupe d'histones très riches en lysine; les fractions 2*a* et 3 sont deux groupes riches en arginine; la fraction 2*b* est relativement riche en lysine.

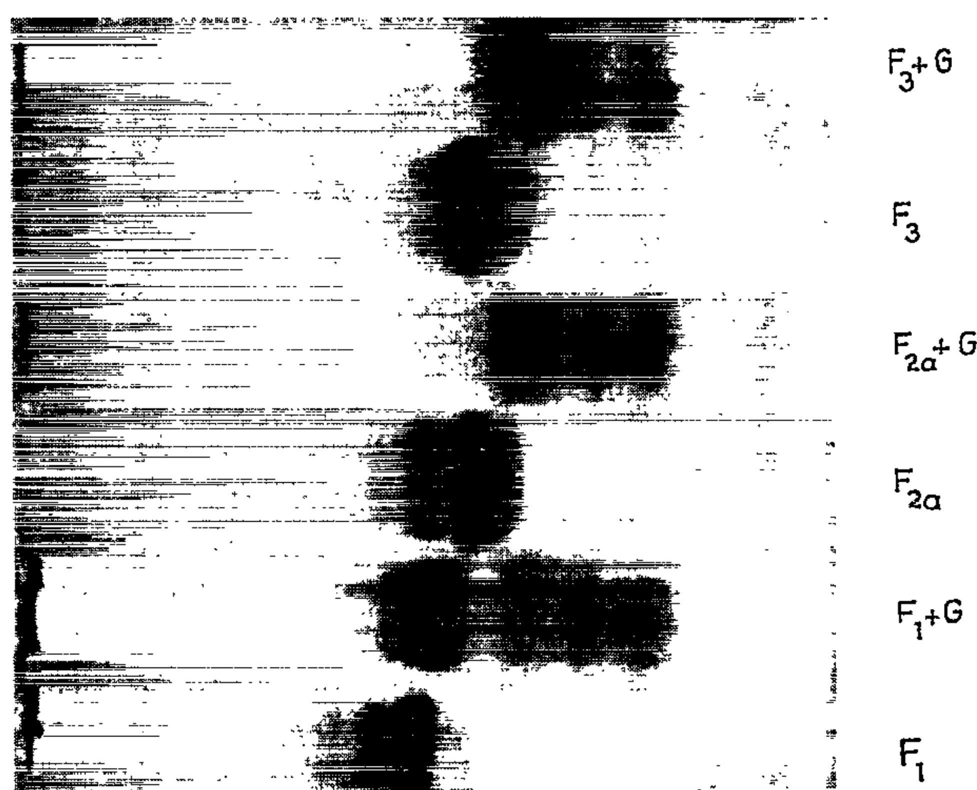
Le mélange héparine-histones est étudié en électrophorèse sur papier réalisée en tampon pyridine-acide acétique de pH 3,9. Dans ce type d'électrophorèse, l'héparine libre migre vers l'anode et se colore par le bleu de toluidine. Les histones libres migrent vers la cathode sous forme d'une traînée diffuse colorée par l'Amidoschwarz. Le complexe héparine-histones reste au point de dépôt, se colore par l'Amidoschwarz et très faiblement par le bleu de toluidine. Pour un rapport pondéral héparine-histones de 1/5, la totalité du glycosaminoglycuronoglycane est engagée dans le complexe. Une partie de l'héparine reste libre pour un rapport voisin de 1. Les trois fractions d'histones donnent des résultats comparables. Le complexe formé est stable pour des valeurs de pH de 3,9 à 8,9. La disparition quasi totale de la coloration par le bleu de toluidine suggère que la liaison intéresse essentiellement les groupements sulfate du polysaccharide.

La formation du complexe modifie les caractères de solubilité de l'héparine. Associée à la fraction 3, celle-ci précipite en effet par l'acide perchlorique 0,6 N. Le complexe peut être néanmoins dissocié par le chlorure

de sodium 2,6 M ou par l'acide chlorhydrique 0,25 N, couramment utilisés pour la dissociation des nucléohistones.

Des résultats identiques sont obtenus quand on associe le chondroïtine-sulfate et les histones.

Nous avons aussi étudié la formation des complexes histone-orosomucoïde. L'orosomucoïde utilisé est isolé du sérum humain; il est homogène en électrophorèse sur papier à pH 3,9 et se colore intensément par le réactif de Schiff après oxydation periodique. Un mélange à poids égaux d'histones et d'orosomucoïde permet de caractériser la formation d'un complexe apparaissant sous forme d'une fraction homogène, de migration faiblement cathodique, colorée par l'Amidoschwarz et révélée faiblement



Étude électrophorétique en gel d'amidon
des trois fractions d'histones F_1, F_{2a} et F_3
et des complexes formés par chacune d'elles avec les sialoglycopeptides (G).

par le réactif de Schiff après oxydation periodique. La totalité de l'orosomucoïde est engagée dans la formation du complexe. Des résultats analogues sont obtenus avec une préparation purifiée d'haptoglobine monomère. La stabilité de ces complexes en milieu acide (HCl 0,25 N, H_2SO_4 0,5 N) ou en milieu alcalin est tout à fait remarquable.

L'orosomucoïde engagé dans la liaison avec les histones conserve ses caractères de perchlorosolubilité; il devient soluble dans l'éthanol à 80 % mais perd ses caractères de précipitation par le bromure de cétyltriméthylammonium. Les caractères de solubilité des histones sont également modifiés, notamment pour le groupe des histones riches en arginine qui devient soluble dans l'acide perchlorique 0,75 N.

Nous avons également mis en œuvre une fraction de glycopeptides

acides préparée par hydrolyse papaïnique du mucus bronchique. Ces glycopeptides, non précipités par le bromure de cétyltriméthylammonium et adialysables, renferment 24 % d'osamines, 17 % de galactose, 23 % de fucose et 8 % d'acide N-acétylneuraminique. La préparation est homogène en électrophorèse à pH 8,9 et 3,9 et se colore intensément par le réactif de Schiff après oxydation periodique. L'étude électrophorétique réalisée en gel d'amidon vertical avec un tampon lactate d'aluminium 0,017 M-urée 4 M de pH 3,1 confirme les modifications notables des propriétés physicochimiques des histones engagées dans la formation de complexes avec ces sialoglycopeptides. Ces associations intéressent chacune des trois fractions d'histones (*fig.* 1). Dans ce type d'électrophorèse, l'association glycopeptides-histones se caractérise par l'apparition de multiples fractions de mobilité électrophorétique supérieure à celle des histones libres.

L'union d'un glycoprotéide acide avec une protéine par une liaison saline plus ou moins labile répond à la définition d'une « mucoprotéine ». Le résidu terminal d'acide N-acétylneuraminique est indispensable à la formation des complexes glycoprotéides-histones : l'orosomucoïde privé d'acide sialique par hydrolyse ménagée dans l'acide sulfurique 0,1 N à 80°C pendant 30 mn perd toutes ses propriétés de combinaison avec les histones. Le traitement de la fraction d'histones riche en arginine par l'anhydride succinique, selon la technique préconisée par Li et Leroy Bertsch ([2]) pour le blocage des groupements ε-NH_2 et α-NH_2 libres, fait également disparaître toute possibilité de liaison avec les glycoprotéides acides. Cependant, les histones engagées dans la formation des complexes conservent leur colorabilité par la réaction de Sakaguchi, ce qui traduit l'existence de groupements guanidyle libres. Ces résultats permettent d'envisager l'intervention prépondérante de la lysine dans l'association glycoprotéides-histones.

Il peut être intéressant de rapprocher ces données des résultats de Danon et coll. ([3]). Ces auteurs constatent la précipitation de la polylysine par les sialoglycoprotéines isolées de la membrane érythrocytaire. Cette précipitation disparaît après traitement des glycoprotéines par la neuraminidase.

Le rôle des histones dans l'inhibition de l'incorporation des acides aminés dans un système nucléaire a été envisgaé [Allfrey et coll. ([4]), Hirschbein et coll. ([5]), Khouvine et coll. ([6])]. Les travaux de Stedman et Stedman ([7]), de Horn et Ward ([8]), de Huang et Bonner ([9]) confèrent aux histones une fonction d'inhibiteur de gènes et un rôle dans la différenciation cellulaire. La stabilité des complexes glycopeptides-histones que nous caractérisons est tout à fait remarquable et, si une compétition peut s'établir dans un système nucléaire entre la fixation des histones par les acides nucléiques et par des glycopeptides, il semble bien que la formation des complexes histones-sialoglycopeptides soit nettement favorisée. Le rôle de glyco-

peptides acides mérite donc d'être pris en considération dans l'étude des activateurs de l'incorporation des acides aminés.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) E. W. Johns et J. A. V. Butler, *Biochem. J.*, 82, 1962, p. 15.
(2) C. H. Li et Leroy Bertsch, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2638.
(3) D. Danon, C. Howe et L. T. Lee, *Biochim. Biophys. Acta*, 101, 1965, p. 201.
(4) V. G. Allfrey, V. C. Littau et A. E. Mirsky, *Proc. Soc. Nat. Acad. Sc. N. Y.*, 49, 1963, p. 414.
(5) L. Hirschbein, R. Rozencwajg et Y. Khouvine, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 593.
(6) Y. Khouvine, J. Okuda, D. Szafarz et T. Matsu'ura, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 1289.
(7) E. Stedman et E. Stedman, *Nature*, 152, 1943, p. 556.
(8) E. C. Horn et C. L. Ward, *Proc. Nat. Acad. Sc. N. Y.*, 43, 1957, p. 776.
(9) R. C. Huang et J. Bonner, *Proc. Nat. Acad. Sc. N. Y.*, 48, 1962, p. 1216.

(Unité de Recherches de l'I.N.S.E.R.M. sur la Biochimie des Protéines, Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, place Verdun, Lille, Nord.)

BIOCHIMIE. — *Mise en évidence d'un système d'incorporation* in vitro *d'acides aminés dans une fraction nucléaire structurée.* Note de

Mme **Rosa Rozencwajg-Lahalle** et M. **Jean-Pierre Zalta**, transmise par M. Jean Roche.

Préparation à partir de noyaux de cellules animales d'une fraction nucléoprotéique structurée ayant la propriété d'incorporer *in vitro* les acides aminés dans les protéines. Les conditions de préparation et les caractéristiques d'incorporation permettent de penser qu'il s'agit d'un système inclus et protégé dans une structure particulaire.

Certains auteurs [(1), (2), (3)] ont montré, par marquage *in vivo*, que l'incorporation des acides aminés a lieu simultanément et à des vitesses différentes dans plusieurs fractions protéiques du noyau. Nos expériences d'incorporation *in vitro* indiquent l'existence de plusieurs sites de synthèse protéique dans le noyau de cellules d'organismes supérieurs; le but de ce travail est de préciser la nature d'un des systèmes responsables de la synthèse des protéines nucléaires, qui semble différent des systèmes décrits jusqu'à présent.

Matériel et méthodes. — Pour cette étude, nous avons utilisé l'hépatome ascitique de Zajdela à partir duquel nous avons isolé des fractions nucléaires ayant la capacité d'incorporer *in vitro* les acides aminés dans les protéines. Les préparations de noyaux purs sont obtenues selon une technique basée sur l'utilisation d'agents tensioactifs en milieu salin isotonique (0,14 M) (4). L'homogénat nucléaire est obtenu par broyage mécanique des noyaux dans leur milieu de préparation; la destruction des noyaux est facilitée par un contact préalable avec un agent tensioactif anionique qui sensibilise la membrane nucléaire (célanol 251, 0,04 %). L'homogénat est ensuite centrifugé à 10 000 g pendant 20 mn; la plus grande partie de l'activité incorporatrice se trouve dans la fraction sédimentale que nous appellerons P. L'examen microscopique de cette fraction, soit après coloration au bleu de toluidine (8), soit au microscope à contraste de phase, révèle la présence de chromatine et de nucléoles intacts. La teneur en protéines (5), RNA (6) et DNA (7) est donnée dans le tableau I. Dans le but de purifier la fraction P et d'en éliminer les éléments qui auraient pu être entraînés lors de la sédimentation, sans y être intimement liés, nous l'avons soumise à deux traitements : le lavage et les oscillations soniques.

Le lavage qui consiste en une simple remise en suspension dans le milieu utilisé pour l'homogénéisation et une centrifugation à 10 000 g entraîne une légère perte de matériel uniforme en ce qui concerne les principaux constituants (protéines, RNA, DNA). La sonication (raythéon, 9 kc/s pendant 5 mn) ne provoque pas non plus de modification importante de la composition chimique; la quasi-totalité de la fraction P reste sédimentable à 10 000 g (90 %) (tableau I).

TABLEAU I.

Composition des différentes fractions nucléaires.

	Prot. + RNA + DNA = 100.						% du noyau initial.		
	Prot.	RNA.	DNA.	RNA/Prot.	DNA/Prot.	RNA/DNA.	Prot.	RNA.	DNA.
Noyau	75	4,5	20,5	0,06	0,27	0,22	–	–	–
« P »	70	6	24	0,08	0,35	0,23	70	80	90
« P » lavée	70,5	5,5	24	0,077	0,33	0,22	64	71	80
« P » sonnée	63	6	31	0,094	0,52	0,19	45	60	80
« H »	65	11	24	0,17	0,36	0,43	8	18	11
« H » lavée	69	11	20	0,16	0,30	0,53	7	14,5	7,7
« H » sonnée	66	14	20	0,22	0,30	0,70	4	10	4,4

Nous avons éliminé les protéines basiques de la fraction P par extraction acide des noyaux entiers; l'examen en microscopie à contraste de phase de l'homogénat obtenu par broyage des noyaux traités par HCl 0,2 N, montre que les nucléoles sont restés intacts cependant que la chromatine ne se présente plus sous forme de filaments périnucléolaires, comme dans la fraction P, mais sous forme plus diffuse. Par centrifugation de cet homogénat à 10 000 g, on obtient un culot que nous appellerons fraction H, dans lequel on ne retrouve plus qu'environ 10 % du matériel nucléaire initial (tableau I), alors que la fraction P en représente la presque totalité. L'extraction des protéines basiques a pour effet de faire passer dans le surnageant 10 000 g, la plus grande part du DNA qui ne se présente plus sous forme sédimentable à basse vitesse. La fraction H a également été lavée et soumise aux oscillations soniques. Lorsque la fraction H est soumise aux oscillations soniques, on obtient un rapport DNA/RNA = 0,70, qui se rapproche de celui donné par Busch pour les nucléoles de foie de rat [8].

TABLEAU II.

Activité d'incorporation des différentes fractions nucléaires.

	« P »			« H »		
	initiale.	lavée.	sonnée.	initiale.	lavée.	sonnée.
Cpm	1 690	1 710	892	–	–	–
%	–	100 %	53 %	–	–	–
Cpm/mg	2 250	2 770	1 900	–	–	–
Cpm	–	2 160	1 905	800	700	507
%	–	–	88 %	–	88 %	63 %
Cpm/mg	–	2 160	2 070	3 200	3 990	4 890
Cpm	–	–	–	658	687	724
%	–	–	–	–	105 %	110 %
Cpm/mg	–	–	–	2 760	4 840	6 030

Cpm, coups par minute incorporés dans des quantités équivalentes de fraction.
Cpm/mg, coups par minute par milligramme de protéine.

L'activité de synthèse des protéines des différentes fractions ainsi préparées a été suivie par la radioactivité incorporée dans la fraction précipitable par l'acide trichloroacétique (TCA) à 5 %, après une incubation de 2 h à 37°C dans un milieu contenant : 5 μM de phosphoénol-

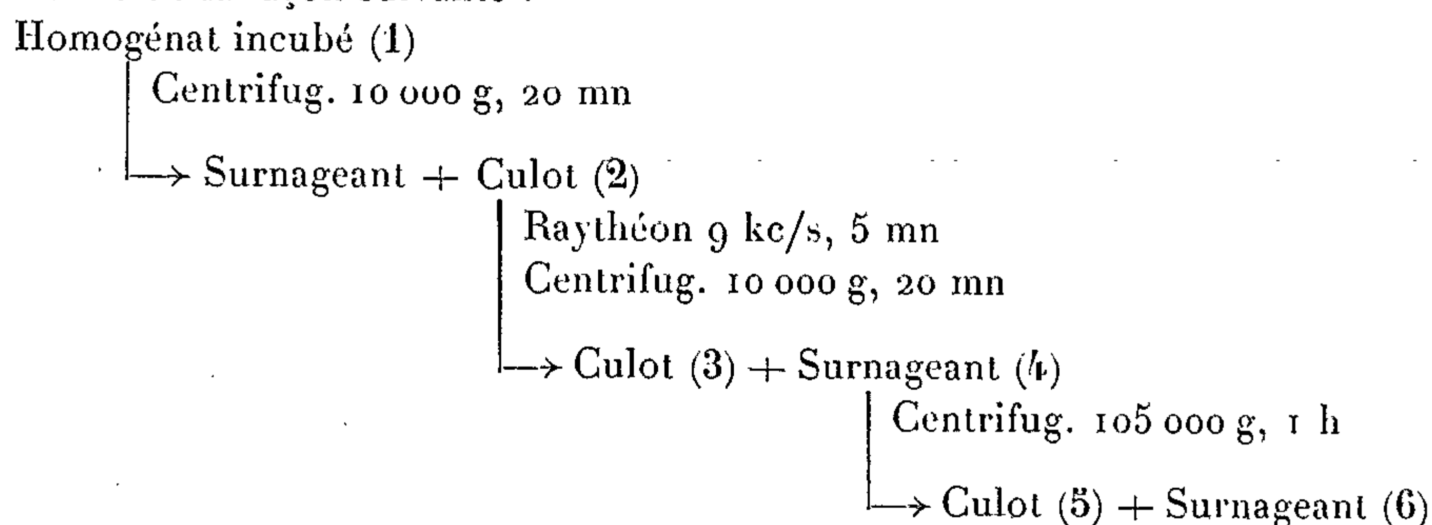
pyruvate de sodium, 10 µg de phosphoénolpyruvate kinase, 2,5 mµM de chacun des 20 acides aminés excepté la leucine, 0,25 µCi de leucine-^{14}C (67,4 µCi/µM), 1 mg de protéines de la fraction P (ou 0,500 mg pour la fraction H), pour 1 ml de la solution (NaCl, 0,13 M; KCl, 0,005 M; NaH_2PO_4, 0,0015 M; $MgSO_4$, 0,0008 M; $CaCl_2$, 0,0018 M), pH 7,1.

TABLEAU III.

Répartition de l'incorporation de leucine-^{14}C dans les protéines lors de l'incubation in vitro *de la fraction.*

Fraction.	Cpm incorporés.	%.	Cpm/mg prot. (activité spécifique).	% devenant soluble dans le TCA après hydrolyse trypsique.
1	32 400	100	530	–
2	30 750	95	540	–
3	16 700	51,5	368	23 %
5	2 620	8,1	1 465	82 %
6	11 000	34	1 190	82 %

Après l'incubation, la réaction est arrêtée par un brusque refroidissement et l'homogénat est fractionné de la façon suivante :



RÉSULTATS ET DISCUSSION. — On voit (tableau II) que ni le lavage, ni la sonication ne change l'activité spécifique d'incorporation de la fraction P. Par contre, si l'on enlève de la fraction P les protéines basiques (fraction H), on observe une augmentation de l'activité spécifique, augmentation qui est plus importante encore si l'on soumet la fraction H au lavage ou aux oscillations soniques.

Nature du produit formé. — Le produit synthétisé lors de l'incubation n'est pas spontanément libéré dans le milieu; il peut l'être par l'action des oscillations soniques. L'acide aminé incorporé se trouve dans des peptides précipitables par le TCA à 5 % et sensible à l'hydrolyse trypsique (tableau III). D'autre part, l'incorporation est inhibée par l'addition de chloramphénicol ou de puromycine au milieu d'incubation. La nature des chaînes peptidiques nouvellement formées est encore inconnue, mais leur insolubilité dans les solutions d'extraction des protéines basiques exclut la possibilité que ce soient des histones.

Effet de la RNase et de la DNase. — La ribonucléase, soit en traitement préalable sur les fractions P ou H, soit ajoutée au milieu d'incubation, n'a aucun effet inhibiteur sur l'incorporation des acides aminés dans les

protéines. Quant à la désoxyribonucléase, à la dose très élevée de 1 mg/ml de particules nucléoprotéiques, elle provoque une inhibition de 30 % seulement. Il n'y a, par ailleurs, aucun effet cumulatif de ces deux enzymes.

Il semble donc possible de relier le phénomène de synthèse protéique dans le noyau à l'existence de fractions structurées, centrifugeant à basse vitesse, où se trouvent des ribonucléoprotéines dont les caractéristiques sont différentes de celles des ribosomes nucléaires. En effet, les conditions de préparation des fractions P et H correspondent à celles utilisées dans les techniques classiques d'extraction des ribosomes (solutions NaCl, 0,14 M) [1], ce qui exclut la présence, dans nos préparations sédimentables à basse vitesse, de particules ribonucléoprotéiques de nature ribosomale libres ou facilement libérables.

D'autre part, ce système présente deux autres caractéristiques qui le distinguent du système classique de synthèse des protéines; il représente un tout fonctionnel qui se suffit à lui-même pour l'incorporation des acides aminés dans les protéines sans nécessiter l'addition de nucléoplasme, pH 5 enzyme nucléaire, système générateur d'énergie, etc. Enfin, sa résistance à l'action de la ribonucléase, ainsi que sa persistance au cours des différents traitements auxquels a été soumise la fraction P, laissent supposer que les ribonucléoprotéines sont présents dans une structure qui en assure la protection. Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Wang qui décrit dans les noyaux de thymus une fraction « nucléoprotéine résiduelle » ayant des propriétés analogues [9].

L'ensemble de ces données permet d'avancer l'hypothèse selon laquelle un des sites de synthèse protéique dans le noyau est constitué par un complexe nucléoprotéique présent sous forme de particules structurées, sans pouvoir encore préciser à quelle structure nucléaire (nucléole ou chromatine) il correspond; ces particules contiennent tous les éléments nécessaires à cette synthèse, et elles conservent dans un système ouvert, leur intégrité structurale, intégrité à laquelle semble liée l'activité incorporatrice.

(1) T. Y. Wang, *Biochim. Biophys. Acta*, 68, 1963, p. 150.
(2) R. Rendi, *Exp. Cell. Res.*, 19, 1960, p. 489.
(3) J. H. Frenster, V. G. Allfrey et A. E. Mirsky, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 432.
(4) J. P. Zalta, R. Rozencwajg, N. Carasso et P. Favard, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 412.
(5) O. M. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
(6) T. F. Slater, *Biochim. Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 201.
(7) Z. Dische, *Mikrochemie*, 2, 1930, p. 4.
(8) H. Busch, M. Muramatsu, H. Adams, W. J. Steele, M. C. Liau et K. Smetana, *Exp. Cell. Res.*, Suppl. 9, 1963, p. 150.
(9) T. Y. Wang, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 54, 1965, p. 800.

(*Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéines,*
École Pratique des Hautes Études,
Institut de Biologie physicochimique, 13, *rue Pierre-Curie, Paris*
et *Faculté des Sciences, Toulouse, Haute-Garonne.*)

HISTOCHIMIE. — *Comparaison histochimique des effets inhibiteurs produits* in vitro *et* in vivo *par la β-phénylisopropylhydrazine (PIH) sur les monoamine-oxydases du Rat* [1]. Note (*) de MM. **Claude Bouchaud**, **René Couteaux** et **Jean Gautron**, présentée par M. Alfred Fessard.

Plusieurs problèmes pharmacologiques relatifs à l'action de la β-phénylisopropylhydrazine sur les monoamine-oxydases (type de l'inhibition, différences d'activité sur les enzymes du cerveau et du foie, interprétation de sa longue durée d'action) sont envisagés à la lumière de données histochimiques obtenues chez le Rat *in vitro* et *in vivo*, en utilisant principalement la méthode de Glenner et coll. au nitrobleu de tétrazolium.

On connaît, depuis les travaux de Horita [2] et de Biel et coll. [3], la puissance de l'action inhibitrice exercée *in vitro* et *in vivo* par la PIH sur les monoamine-oxydases (MAO). Horita a notamment établi sur des homogénats de cerveau et de foie de rat, en mesurant l'activité enzymatique par la quantité de 5-hydroxytryptamine (5-HT) métabolisée, qu'*in vitro* la PIH est environ 50 fois plus active que l'iproniazide sur les MAO.

Les résultats obtenus dans une étude histochimique de l'inhibition *in vitro* des MAO par la PIH seront confrontés ci-dessous avec ceux de recherches, également histochimiques, poursuivies *in vivo*.

Matériel et méthodes. — Les organes de rats albinos, d'un poids moyen de 200 g, rapidement prélevés et congelés ont été coupés dans l'enceinte d'un cryostat refroidie à — 18°C. Des coupes de 16 μ d'épaisseur ont été pratiquées dans le cerveau et dans le foie; elles passaient toutes, dans le cas du cerveau, par le noyau interpédonculaire, qui présente chez le Rat une très forte activité MAO. Avant d'être immergées, les coupes étaient laissées 15 mn à la température du laboratoire. Elles ont été incubées à 37°C suivant la méthode décrite en 1957 par Glenner, Burtner et Brown [4] dans un milieu tamponné à pH 7,6, contenant de la tryptamine comme substrat et du nitrobleu de tétrazolium comme accepteur d'électrons. C'est l'aldéhyde issu de la désamination oxydative de la tryptamine par la MAO qui réduit le sel de tétrazolium [5], en donnant un précipité coloré de formazan. Dans certaines expériences, la 5-HT a été substituée comme substrat à la tryptamine. Les coupes de foie ont été traitées par la méthode de Glenner et coll. ou par la méthode de Koelle et Valk utilisant la tryptamine et l'hydrazide de l'acide 2-hydroxy-3-naphtoïque [6].

Appréciation histochimique du pouvoir inhibiteur de la PIH. — *a. In vitro.* — Ainsi que nous l'avons montré antérieurement [7], il est possible de mettre en évidence histochimiquement l'effet inhibiteur produit par la PIH sur les MAO des coupes de cerveau, soit en ajoutant cette substance au milieu d'incubation, soit en la faisant agir sur les coupes avant l'incubation à la température du laboratoire. Dans ce dernier cas, l'inhibition des activités MAO du noyau interpédonculaire est totale à la concentration de 5.10^{-6}M, alors que la concentration de 5.10^{-4}M est nécessaire pour obtenir le même résultat si la PIH exerce son action en présence de la tryptamine du milieu d'incubation.

Les différences observées dans les effets inhibiteurs de la PIH, selon que l'inhibition est pratiquée ou non en présence de la tryptamine, peut trouver son explication dans une compétition de l'inhibiteur avec le substrat. La nature compétitive de cette inhibition apparaît clairement lorsqu'on fait agir sur les coupes avant l'incubation, à la température du laboratoire et durant 15 mn, un mélange équimoléculaire (10^{-3}M) de tryptamine et de PIH : l'activité MAO de la préparation apparaît alors normale. La tryptamine a donc totalement empêché l'action de la PIH tout comme peut le faire l'harmaline, inhibiteur réversible des MAO ([7]).

Pour une concentration de PIH égale ou supérieure à 10^{-5}M, dans un milieu tamponné à pH 7,6, et agissant sur les coupes avant l'incubation, l'inhibition obtenue paraît irréversible. La liaison, établie lors de ce prétraitement, entre l'inhibiteur et le centre actif de l'enzyme, n'est pas affectée, au cours de l'incubation ultérieure, par la tryptamine ou la 5-HT.

Il est à remarquer que l'inhibition complète réalisée par la PIH est obtenue avec une concentration de 5.10^{-7}M lorsque l'incubation est effectuée avec la 5-HT comme substrat, tandis qu'avec la tryptamine, le même résultat exige une concentration de 5.10^{-6}M ([8]). Cette différence doit être rapprochée de celle qu'on observe entre les activités enzymatiques lorsque la tryptamine et la 5-HT sont utilisées comme substrats et qu'on mesure ces activités par la quantité de sel de tétrazolium réduit lors de la visualisation. Weissbach et coll. ([5]) ont en effet montré que la réduction de l'iodonitrotétrazolium est, avec la tryptamine comme substrat, de 20 % supérieure à celle qui est obtenue avec la 5-HT. Il reste d'ailleurs à rendre compte de ce dernier résultat, en précisant notamment quelle part pourrait en revenir à une différence d'activité des MAO elles-mêmes en présence de ces deux substrats ou à une différence dans le pouvoir réducteur qu'exercent les produits de la désamination oxydative de la tryptamine et de la 5-HT à l'égard des sels de tétrazolium.

Si l'on mesure le temps minimum nécessaire pour que, dans un traitement des coupes précédant l'incubation avec la tryptamine, la PIH se fixe irréversiblement sur le centre actif de l'enzyme et entraîne son inhibition totale, on constate que ce temps est d'autant plus court que la concentration de PIH est plus forte : inférieur à 30 s lorsque la concentration de PIH est de 10^{-3}M, il passe à 3 mn pour une concentration de 10^{-5}M.

b. In vivo. — La PIH a été administrée par voie intrapéritonéale; les cerveaux ont été prélevés 18 h plus tard; les coupes ont été effectuées dans un cryostat et traitées comme dans les expériences *in vitro*. Les MAO du cerveau se sont montrées, avec la tryptamine comme substrat, complètement inhibées après injection de PIH à la dose de 10^{-5}M/kg. Ce chiffre est assez voisin de celui que Mustakallio, Levonen et Raekallio ([9]) ont obtenu (5.10^{-6}M/kg), en appliquant la même méthode histochimique

que nous à des coupes effectuées à l'aide du microtome à congélation. Compte tenu de notables différences à la fois dans la durée de l'incubation et dans le nombre d'heures séparant le prélèvement de l'organe de l'injection de l'inhibiteur, l'écart qui existe entre le chiffre des auteurs finlandais et le nôtre apparaît relativement faible, et ne met pas en question la précision des techniques histochimiques utilisées.

Les nombres fournis par les méthodes histochimiques sont du même ordre de grandeur que ceux qui ont été obtenus à l'aide de méthodes biochimiques, telles que la méthode spectrophotométrique utilisée par Horita ([2]) sur des homogénats.

Il faut également souligner que le pouvoir inhibiteur manifesté *in vivo* est du même ordre de grandeur que celui qui a été mis en évidence *in vitro* par des méthodes biochimiques et histochimiques. D'autre part, les effets inhibiteurs de la PIH sur les MAO apparaissent irréversibles aussi bien à la suite d'une administration *in vivo* que par un traitement des coupes *in vitro*.

Durée d'action. — Si l'on classe, avec Pletscher et Besendorf ([10]), les inhibiteurs des MAO selon la durée des effets qui suivent leur injection, la PIH rentre clairement dans la catégorie des inhibiteurs à longue durée d'action.

Cette propriété pharmacodynamique de la PIH ne peut être expliquée par la durée de sa présence dans les tissus sous une forme active, puisque cette durée est très inférieure, non seulement à celle d'un hydrazide à longue durée d'action comme l'iproniazide, mais aussi à celle d'un inhibiteur à courte durée d'action comme l'harmaline [Horita et Chinn ([11])].

Il paraît donc légitime d'attribuer, au moins pour la plus grande part, la persistance de l'action de la PIH au caractère irréversible de ses effets inhibiteurs, amputant l'organisme d'une partie de son équipement enzymatique.

Comparaison des effets inhibiteurs sur les MAO cérébrales et hépatiques. — Les MAO des coupes de tronc cérébral et de foie sont inhibées *in vitro* par des concentrations de PIH sensiblement équivalentes : 10^{-5}M assure l'inhibition totale des MAO des deux organes et 10^{-6}M une inhibition partielle. Mais, *in vivo*, administrée par voie intrapéritonéale, la PIH, au contraire des hydrazides, est beaucoup plus active sur le cerveau que sur le foie. Les MAO cérébrales sont en effet totalement inhibées avec 10^{-5}M/kg de PIH (2 mg/kg) alors que l'inhibition totale des MAO hépatiques requiert une dose de 8.10^{-5}M (15 mg/kg). Notons que sur les coupes de foie, auxquelles peuvent être aussi aisément appliquées la méthode de Koelle et Valk que celle de Glenner et coll., les résultats obtenus à l'aide de ces deux méthodes étaient sensiblement équivalents.

Ces résultats confirment les conclusions auxquelles sont parvenus Horita ([2]), *in vitro* et *in vivo*, par voie sous-cutanée, à l'aide de méthodes pharmacologiques et biochimiques, et Mustakallio et coll. ([9]), *in vivo*, par voie intrapéritonéale, à l'aide d'une méthode histochimique.

Comme les concentrations nécessaires pour obtenir *in vitro* une inhibition complète sont sensiblement les mêmes pour les coupes de cerveau et de foie, les importantes différences observées *in vivo* ne paraissent guère imputables aux différences de propriétés qui ont été récemment mises en évidence entre les MAO de divers tissus, ([12]); elles traduisent surtout l'aptitude de la PIH à franchir aisément la « barrière » hémato-encéphalique ([13]).

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) Dédié au Professeur Prenant à l'occasion du cinquantenaire de son premier travail scientifique.

([2]) *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 80, 1959, p. 590.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2805.

([4]) *J. Histochem. Cytochem.*, 5, 1957, p. 591.

([5]) G. G. Glenner, H. Weissbach et B. G. Redfield, *J. Histochem. Cytochem.*, 8, 1960, p. 258.

([6]) *J. Physiol.*, 126, 1954, p. 434.

([7]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 348.

([8]) R. Couteaux, C. Bouchaud et J. Gautron, *Act. Pharmacol.*, 18, 1965 (sous presse).

([9]) *Sciences*, 134, 1961, p. 344.

([10]) *Experientia*, 15, 1959, p. 25.

([11]) *Biochem. Pharmacol.*, 13, 1964, p. 371.

([12]) E. O. Oswald et C. F. Strittmatter, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 114, 1963, p. 668.

([13]) Travail effectué avec l'aide de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

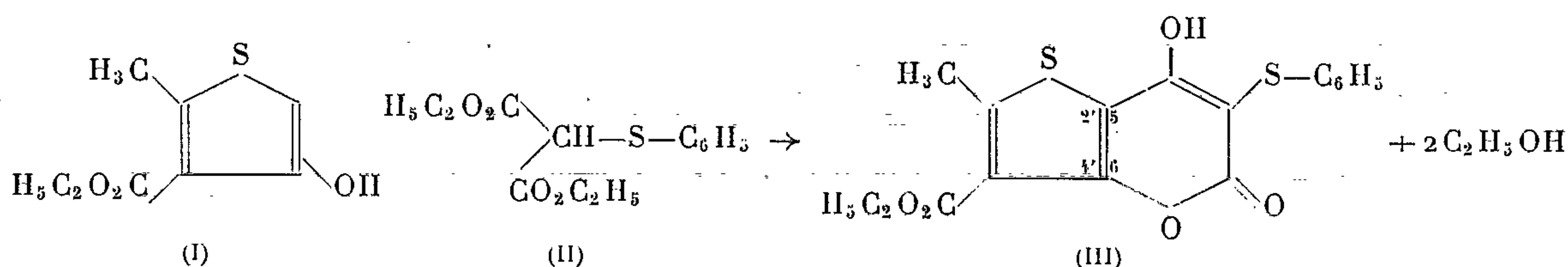
(*Laboratoire de Cytologie de la Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHARMACEUTIQUE. — *Sur un analogue du dicoumarol en série thiophène, porteur de fonctions carboxyle.* Note (*) de Mme **Odette Roussel-Périn** et MM. **Charles Mentzer** et **Nguyen P. Buu-Hoï**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

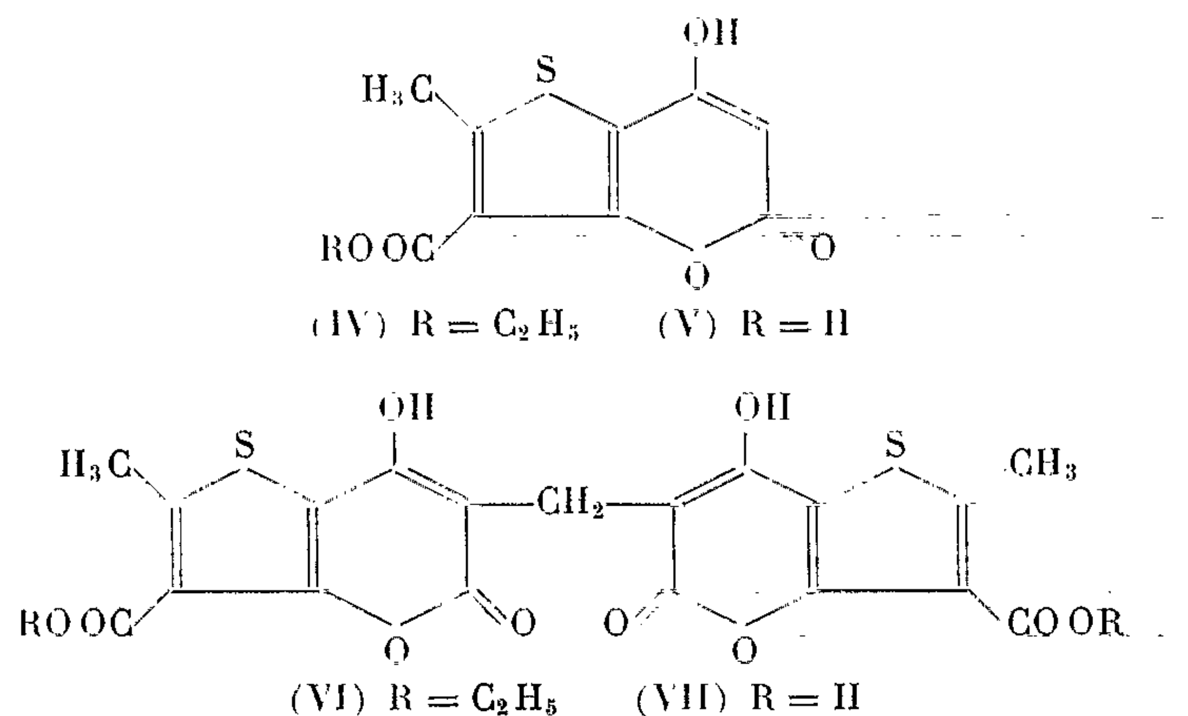
Pour la première fois, un ester d'un acide *o*-hydroxylé, le carbéthoxy-3 hydroxy-4 méthyl-2 thiophène, a pu être condensé avec le phénylthiomalonate d'éthyle, pour fournir une thiophénopyrone, laquelle a servi à la synthèse d'un analogue dicarboxylique du dicoumarol en série thiophène; à la dose utilisée, ce dernier composé ne possède pas de propriétés anticoagulantes chez le Rat.

La réactivité des phénols, des cétones R—CO—CH_2—R', et de certains thiénols vis-à-vis des esters maloniques en condensation thermique est bien connue [(1), (2)]. Cette réactivité dépend très étroitement du mode de substitution de la molécule « malonophile ». Alors que les groupements donneurs d'électrons (—OH, —OCH_3, —CH_3, etc.), qui facilitent les acylations électrophiles du noyau benzénique, exercent généralement un effet favorable, les groupements attracteurs d'électrons (—CO_2H, —CO_2R, —COR, etc.) empêchent au contraire ces condensations, tout au moins en série aromatique; par exemple, il ne nous a pas été possible de préparer, par condensation thermique, la carbéthoxy-8 hydroxy-4 phényl-3 coumarine à partir du phénylmalonate d'éthyle et du salicylate d'éthyle.

On pouvait toutefois prévoir que chez certains dérivés hétérocycliques possédant un noyau thiophène, dont la réactivité est notablement plus grande que celle du noyau benzénique, l'influence inhibitrice des substituants attracteurs d'électrons serait suffisamment contrebalancée par la réactivité élevée du noyau hétérocyclique pour permettre de telles condensations thermiques. Afin de vérifier cette prédiction, nous nous sommes adressés au *carbéthoxy-3 hydroxy-4 méthyl-2 thiophène* (I), que l'un de nous (3) avait déjà fait réagir avec succès avec les esters β-cétoniques selon Pechmann. Conformément à notre attente, l'ester (I), qu'on peut considérer comme un isostère soufré du méthyl-6 salicylate d'éthyle, s'est montré capable de se prêter à des condensations thermiques du type « phénomalonique ». Avec le phénylthiomalonate d'éthyle (II), il conduit à *l'hydroxy-4 phénylthio-3 carbéthoxy-4' méthyl-5' thiophéno* (2'.3'-5.6) *α-pyrone* (III) selon la réaction suivante :



Cette réaction a été sans doute favorisée par la présence, sur le noyau thiophène, du groupe méthyle qui, en raison de son hyperconjugaison, est susceptible de contribuer à compenser de ce fait l'effet opposé du groupement carbéthoxyle. La structure du composé (III) a été prouvée par hydrogénolyse désulfurante *sélective* au moyen de nickel de Raney, selon une technique que nous avions précédemment décrite ([2]) : dans ces conditions, il se forme *l'hydroxy-4 carbéthoxy-4' méthyl-5' thiophéno* (2'.3'-5.6)-*α-pyrone* (IV). Lorsque cette désulfuration est effectuée en milieu alcalin, l'hydrogénolyse s'accompagne d'une saponification de la fonction ester, et conduit à l'acide libre (V).



Comme toutes les α-pyrones 4-hydroxylées dont la position 3 est libre, les composés (IV) et (V) réagissent aisément avec le formaldéhyde pour donner les dérivés méthylène-*bis* [de formules (VI) et (VII)], dont la structure fait d'eux des analogues, en série thiophène, des composés antivitaminiques K de la série du dicoumarol ([4]). Toutefois, l'étude des effets du composé (VII) sur le Rat montre qu'à la dose de 300 mg/kg, le temps de coagulation du sang n'est pas affecté, et qu'en conséquence, cette substance semble être dépourvue d'activité antivitaminique K notable.

Préparations chimiques. — 1° *Condensation thermique* : Un mélange de 3,72 g de carbéthoxy-3 hydroxy-4 méthyl-2 thiophène (I), préparé selon la littérature [([3]), ([5])] et de 5,36 g de phénylthiomalonate d'éthyle est chauffé pendant 150 mn à 165-170° dans un courant d'azote. Après le traitement habituel ([1]), le produit de la réaction est recristallisé dans le toluène; Rdt 27 % en fines aiguilles incolores, F 172°, de la substance (III) ($C_{17}H_{14}O_4S_2$, calculé %, C 56,3 et H 3,9; trouvé %, C 56,0 et H 4,2).

2° *Hydroxy-4 carbéthoxy-4' méthyl-5' thiophéno* (2'.3'-5.6)-*α-pyrone* (IV) : Obtenu avec 35 % de rendement par chauffage, pendant 15 mn, du produit (III) avec du nickel de Raney dans l'eau bouillante, le produit de la réaction cristallise du méthanol aqueux en aiguilles incolores, F 228° ($C_{11}H_{10}O_5S$, calculé %, C 52,0 et H 3,9; trouvé %, C 52,1 et H 4,1).

3° *Hydroxy-4 carboxy-4' méthyl-5' thiophéno* (2'.3'-5.6)-*α-pyrone* (V). — Ce corps se forme avec 40 % de rendement lorsqu'on effectue la désulfuration en présence d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium; après filtration et acidification du filtrat, le précipité formé est lavé à l'éther, et recristallisé dans le méthanol aqueux; on obtient ainsi des prismes incolores, F 284-285° (avec sublimation aux environs du point de fusion) ($C_9H_6O_5S$, calculé % : C 47,8 et H 2,7; trouvé % : C 48,3 et H 3,0).

3.3'-*méthylène bis* [*hydroxy-4 carboxy-4' méthyl-5' thiophéno* (2'.3'-5.6)-*α-pyrone*] (VII). — Ce composé se forme très rapidement lorsqu'on porte à l'ébullition une solution de formaldéhyde et de la pyrone (V) dans l'éthanol; les aiguilles incolores ainsi obtenues possèdent un point de fusion supérieur à 320°, et sont très peu solubles dans les solvants usuels ($C_{19}H_{12}O_{10}S_2$, calculé %, C 49,1 et H 2,6; trouvé %, C 49,0 et H 2,6).

3.3'-*méthylène bis* [*hydroxy-4 carbéthoxy-4' méthyl-5' thiophéno* (2'.3'-5.6)-*α-pyrone*] (VI). — Ce composé a été préparé à partir du formaldéhyde et de la pyrone (IV) en milieu éthanol comme dans le cas précédent; le produit précipité est recristallisé dans l'acide acétique, ce qui fournit des aiguilles incolores, F 275° ($C_{23}H_{20}O_{10}S_2$, calculé %, C 53,1 et H 3,8; trouvé %, C 53,2 et H 4,1).

Recherche de l'activité anticoagulante. — Le composé (VII) a été administré, par voie orale, à la dose de 300 mg/kg à des rats Wistar (♂ et ♀) pesant de 100 à 120 g, et la détermination du temps de prothrombine de Quick a été faite sur des échantillons de sang prélevé 4, 8 et 24 heures après l'administration du produit. Les nombres trouvés chez les animaux traités (13 s environ) ont été identiques à ceux observés chez les rats utilisés comme témoins, ce qui témoigne de l'inactivité du composé (VII) en tant que substance antivitaminique K, tout au moins aux doses auxquelles le dicoumarol se montre fortement anticoagulant.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) A. Lefeuvre et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 623.

(2) Mme O. Roussel-Périn, A. Lefeuvre, C. Mentzer et N. P. Buu-Hoï, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 464.

(3) C. Mentzer, D. Billet, D. Molho et N. D. Xuong, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1945, p. 161.

(4) cf. C. Mentzer et P. Meunier, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 113; P. Meunier et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. biol.*, 25, 1943, p. 80; C. Mentzer, P. Meunier, N. P. Buu-Hoï et P. Cagniant, *Ibid.*, 25, 1943, p. 384.

(5) E. Benary et A. Baravian, *Ber deutsch. chem. ges.*, 48, 1915, p. 593.

(*Laboratoire de Chimie organique du Muséum national d'Histoire naturelle,* 63, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

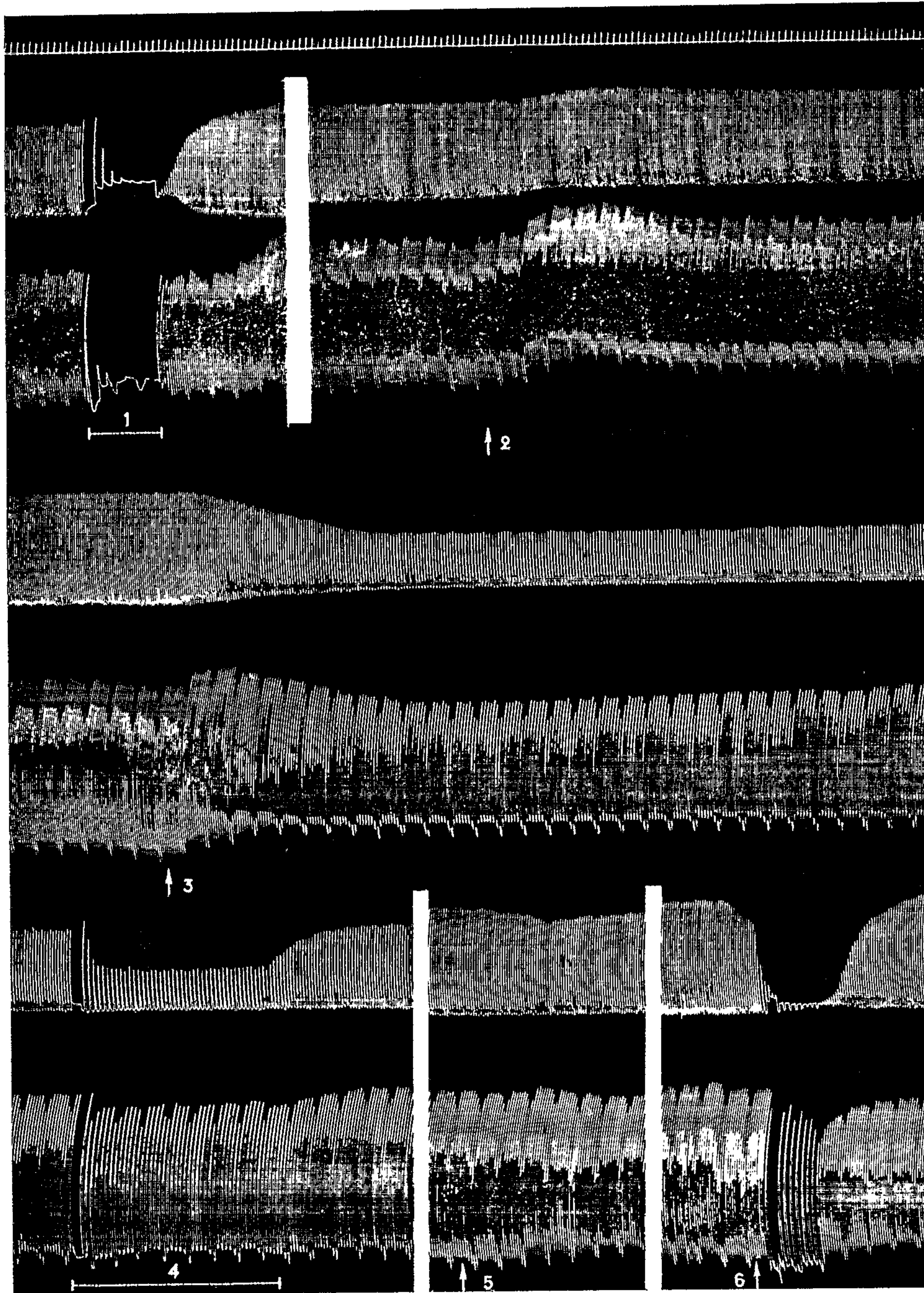
PHARMACOLOGIE. — *Effets de l'ajmaline pure de Siddiqui sur le cœur et sur le vague cardiaque.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Ce n'est qu'après la publication de notre Note sur l'ajmaline pure de Siddiqui ([1]) que nous avons été amené à comparer, avec ceux de la spartéine, ses effets sur le cœur et sur le vague cardiaque.

Le tracé que nous avons obtenu avec la méthode dite « de suspension » et que nous joignons à notre Note d'aujourd'hui montre que l'action cardiaque de l'ajmaline diffère beaucoup suivant qu'on l'emploie aux doses faibles qui sont légèrement excitantes, ou aux doses fortes qui se montrent nettement dépressives. On constate, en effet, qu'à la dose de 1 mg/kg, l'ajmaline, qui n'a pas d'action chronotrope, est inactive sur l'oreillette mais manifeste sur le ventricule une très faible action inotrope positive. A la dose de 7,5 mg/kg, l'ajmaline révèle un effet inotrope négatif qui se traduit par une réduction de l'amplitude des contractions atteignant à peu près 25 % pour le ventricule et 40 % pour l'oreillette. Pour se convaincre de la grande ressemblance des effets cardiaques de l'ajmaline et de la spartéine, il suffit de comparer la tracé que nous a donné celle là avec ceux que F. Mercier ([2]) a obtenus en injectant des doses faibles et moyennes de cette dernière dans des conditions expérimentales identiques.

Quant aux effets sur le vague cardiaque, nous avons pu constater qu'au début de l'expérience l'injection intra-saphénique de 1 mg d'acétylcholine ainsi que la faradisation du bout périphérique du vague gauche, l'écartement des bobines du chariot de Du Bois Reymond étant de 8 cm, provoquaient, l'une comme l'autre, l'arrêt total de l'oreillette et du ventricule.

Quand le chien fut soumis à l'action de 13,5 mg/kg, l'excitation faradique du vague, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, se montra inefficace, mais quand cette faradisation fut renouvelée, l'écartement des bobines du chariot de Du Bois Reymond étant réduit à 0, on observa, après un bref arrêt cardiaque, une suite de contractions dont la fréquence n'était que faiblement diminuée mais dont l'amplitude était réduite de peu pour celles du ventricule, de plus de moitié pour celles de l'oreillette. Les effets cardiaques de l'injection intraveineuse de 1 mg d'acétylcholine furent presque totalement abolis, ne se manifestant plus que par une diminution très peu marquée et peu durable des contractions auriculaires. Mais, à la suite de l'injection d'une dose cinq fois plus forte d'acétylcholine, soit de 5 mg, on vit qu'après un arrêt cardiaque très bref, l'amplitude des contractions de l'oreillette devenait presque nulle, cependant que celle des contractions du ventricule n'était



Chien ratier à poils ras, de 10 kg, anesthésié par le chloralose (14 cg/kg), bivagotomisé au cou, soumis à la respiration artificielle puis thoracotomisé. 1ère ligne : temps en secondes; 2e, 4e et 6e lignes : enregistrement des contractions auriculaires par la méthode de suspension; 3e, 5e et 7e lignes : enregistrement des contractions ventriculaires par la même méthode. On a injecté, dans la saphène, en 2, 10 mg; entre 2 et 3, 50 mg; en 3, 75 mg de chlorhydrate d'ajmaline pure de Siddiqui; en 5, 1 mg; en 6, 5 mg d'acétylcholine. On a pratiqué la faradisation du bout périphérique du vague gauche, l'écartement des bobines du chariot de Du Bois Reymond étant en 1 de 8 cm et en 4 de 0 cm. Tracé réduit de 1000 : 550.

que faiblement réduite, la fréquence de ces contractions étant, elle, fortement diminuée. C'est exactement ce que nous avons obtenu, Mercier et nous ([3]), avec la spartéine. On peut donc conclure de nos expériences que les effets cardiaques et vagolytiques de l'ajmaline se rapprochent beaucoup de ceux de la spartéine. Mais il convient de faire observer qu'il n'en est pas de même de toutes les actions de ces deux alcaloïdes. C'est ainsi que nous avons montré que l'ajmaline diminue l'action hypertensive de l'adrénaline alors que Fernand Mercier ([4]) a découvert que la spartéine l'augmente fortement.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2113.

([2]) F. MERCIER, *La spartéine en thérapeutique*, Masson, Paris, 1948, *fig.* 1 et 2.

([3]) F. MERCIER et RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 107, 1931, p. 1119.

([4]) F. MERCIER, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1162.

(14, *rue de la Glacière, Paris*, 13e).

VIROLOGIE. — *Origine de la faible teneur en virions de tissus anergiés de Tabac infectés par le virus de la mosaïque du Tabac* (1). Note (*) de

MM. **Angus Sampath** et **Léon Hirth**, présentée par M. Roger Gautheret.

A partir de cellules isolées de 13 colonies différentes de tissus de Tabac anergiés cultivés *in vitro* et infectées par le virus de la mosaïque du Tabac, on a obtenu 314 clones. 30 % environ d'entre eux seulement montrent la présence de virions. Cette observation permet de penser qu'un grand nombre de cellules sont indemnes de virus dans les colonies infectées et fournit une explication de la faible teneur en virions des cultures de tissus de Tabac.

Les recherches entreprises sur la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac (V.M.T.) dans les tissus de Tabac anergiés cultivés *in vitro* ont montré que ces tissus contenaient de 15 à 30 fois moins de virus que les tissus des plantes dont ils provenaient. Quelques auteurs [(2), (3)] ont démontré que la teneur en virions des tissus de Tabac était d'autant plus faible que leur croissance était plus rapide. L'origine de la pauvreté des tissus anergiés de Tabac en virus peut être attribuée, soit à une teneur particulièrement faible en virions de chacune des cellules constituant les colonies, soit au fait qu'un nombre très restreint de ces cellules est infecté : les autres restant indemnes de virus. Pour déterminer laquelle de ces hypothèses est exacte, nous avons essayé de connaître, par une méthode d'obtention de clones, les proportions de cellules virosées et saines présentes dans des colonies de tissus de Tabac infectés par le V.M.T. La présente Note rapporte les résultats auxquels nous sommes parvenus.

Matériel et méthodes. — Les colonies de tissus de Tabac utilisées proviennent d'une souche anergiée infectée par le V.M.T. depuis 11 années, les propriétés de cette souche ont déjà été décrites par l'un d'entre nous (4). Les colonies sont cultivées, suivant les différentes phases des expériences, sur plusieurs milieux qui sont décrits dans le tableau I.

Les cultures sont disposées dans une salle climatisée à une température de $25^\circ \pm 2$, et un degré hygrométrique de 70 %; un éclairement continu d'environ 3 000 lx a été assuré par des tubes fluorescents.

Le principe de la méthode utilisée consiste à isoler un nombre relativement important de cellules d'une colonie de tissus virosés et à les faire se multiplier afin d'obtenir des clones dans lesquels la présence du V.M.T. sera recherchée. La technique d'isolement des cellules est analogue à celle décrite par Lutz (5). Elle permet d'affirmer avec certitude que les clones obtenus proviennent bien d'une cellule unique : les autres méthodes étant à ce point de vue moins précises ou plus laborieuses. Cependant, dans la méthode de Lutz, on obtient des cellules isolées en disposant en milieu liquide des colonies de tissus préalablement fragmentées avec des pinces. Nous avons pensé que ce procédé risquait de provoquer l'infection de

cellules initialement saines par les virions libérés des cellules virosées lésées.

TABLEAU I.

Composition des milieux de culture.

A. Solution minérale de Knop diluée de moitié; gélose : 1,2 % (Bacto-agar Difco); saccharose : 3,5 %; vitamine B_1 : 10^{-6}.

B. « Revised medium » de Murashige et Skoog (7) avec les modifications suivantes. Acide indole-β-acétique (AIA) : 2.10^{-6}; kinétine : 2.10^{-7}; vitamine B_1 : 10^{-6}; saccharose : 3,5 %; gélose : 1,1 %; l'« Edamin » n'a pas été utilisée.

C. Solution de Knop diluée de moitié; gélose : 0,63 %; saccharose : 3,5 %; vitamine B_1 : 10^{-6}; lait de coco : 15 %; acide naphtalène acétique : 10^{-6}.

D. Solution de Knop diluée de moitié; gélose : 0,50 %; glucose : 3,0 %; vitamine B_1 : 5.10^{-7}.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons cherché à obtenir des cellules pouvant se dissocier facilement quand elles sont simplement disposées en milieu liquide. On peut atteindre ce résultat en transférant pendant 40 jours sur le milieu B des colonies de tissus habituellement cultivés sur le milieu A. Après ce laps de temps les cultures sont une nouvelle fois repiquées sur milieu B et au bout de 25 jours, elles sont prélevées et disposées dans des erlenmeyers contenant du milieu A privé de gélose (6). Les cellules isolées sont alors immédiatement recueillies suivant la technique de Lutz (8), et disposées dans des boîtes de Pétri, contenant du milieu B, C ou D selon les expériences, et dans lesquelles on a disposé 14 jours au préalable des fragments de tissus de Tabac anergiés non virosés jouant le rôle de cultures nourrices.

Dans ces conditions, un certain nombre de cellules se multiplient et donnent des massifs pluricellulaires, qu'on peut, quand ils ont atteint une taille d'environ 3 mm de diamètre, repiquer sur le milieu A en absence de culture nourrice. Après 12 à 14 semaines de croissance, la majorité des clones atteint une taille correspondant à un poids moyen de 800 mg.

Pour y détecter la présence du virus, chaque colonie est alors divisée en deux parties inégales. La plus petite est repiquée pour perpétuer le clone, l'autre fragment est broyé dans du tampon phosphate, 0,01 M; NaCl 9 ‰; pH 7,0 et le broyat, après centrifugation est inoculé aux feuilles de *N. tabacum* var. *Xanthi n. c.* selon une technique déjà décrite (4).

L'obtention, ou non, de lésions locales sur les feuilles des plantes inoculées, permet d'évaluer le pourcentage de clones virosés et non virosés obtenus. On considère ce pourcentage comme correspondant à celui des cellules infectées et saines présentes dans les colonies à partir desquelles ont été isolées les cellules.

On vérifie, d'autre part, que les clones infectés le restent au cours des repiquages successifs et qu'il en est de même pour les clones sains. Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

Désignation des colonies (n°).	Nombre de cellules isolées à partir de la même colonie.	Milieu de culture utilisé pour la multiplication des cellules.	Nombre de clones obtenus.	Clones obtenus : exprimés en % du nombre de cellules isolées.	Nombre de clones virosés.	Clones virosés exprimés en % du nombre de clones obtenus.
(Virosées)						
13	90	C	11	12,2	3	27,2
19	85	C	16	18,8	7	43,7
22	95	B	4	4,2	1	25,0
34	82	D	17	20,7	5	29,4
44	80	D	21	26,2	7	33,3
65	110	D	50	45,4	6	12,0
69	80	D	20	25,0	7	35,0
70	86	D	34	39,5	11	32,3
71	91	D	35	38,4	4	11,4
77	80	D	21	26,2	5	23,8
78	80	D	26	32,5	4	15,4
79	90	D	30	33,3	9	30,0
81	88	D	33	37,5	12	36,3
(Non virosées)						
20	80	C	14	17,5	–	–
80	100	D	38	38,0	–	–

Résultats. — A partir de 13 colonies différentes, 1137 cellules ont été isolées; sur 175 cellules isolées déposées sur milieu C, 27 ont donné des clones. Un essai d'isolement sur milieu B n'a permis que le développement de quatre clones. Enfin le milieu D s'est montré le plus favorable et sur 867 cellules isolées déposées sur ce milieu, 287 se sont développées. La présence du V.M.T. n'a été détectée que dans un nombre relativement restreint de clones, les autres étant indemnes de virus.

On pourrait penser que la faible proportion de clones virosés obtenue provient du fait qu'un grand nombre de cellules isolées infectées donnent des clones plus difficilement que les cellules indemnes de virus; les résultats exposés seraient alors faussés, les cellules saines se développant préférentiellement. Or les contrôles effectués à l'aide de cultures saines ont montré que le pourcentage des cellules isolées qui se développent est du même ordre de grandeur que dans le cas des cellules provenant des cultures virosées.

Conclusions. — La présence du V.M.T. n'a été détectée que dans un nombre relativement restreint de clones; les autres étant indemnes de virus.

Si l'on admet, comme il est logique de le faire, que les clones virosés et sains correspondent au développement de cellules initialement virosées et saines, on voit que les tissus anergiés de Tabac contiennent un nombre relativement bas de cellules infectées. Ce fait fournit une explication à la faible teneur en virus des tissus de Tabac cultivés *in vitro*. Les raisons pour lesquelles un nombre important de cellules ne présentent pas de virus seront évoquées dans une prochaine publication.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) Travail réalisé avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) L. Hirth et G. Segrétain, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 523-536.

(3) J. H. Wu, A. C. Hildebrandt et A. J. Riker, *Phytopath.*, 50, 1960, p. 581-594.

(4) L. Hirth, *Thèse*, Paris, 1958.

(5) A. Lutz, *Rev. Cyt. Biol. Vég.*, 72, 1965, p. 5-20.

(6) Il convient de noter que les cultures initiales dont on est parti contenaient environ 86 μg de V. M. T. par gramme de matière fraîche et que la teneur en virus, estimée sérologiquement, n'avait que très peu varié après les passages sur milieu B tels qu'ils sont indiqués.

(7) T. Murashige et F. Skoog, *Physiol. Plantarum*, 15, 1962, p. 473-497.

(Laboratoire des Virus des Plantes,
Institut de Botanique et Département des Applications biologiques
du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg,
7, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.)

VIROLOGIE. — *Nouvelle mise en évidence, par la microscopie électronique, de particules d'allure virale dans une seconde forme clinique de l'histiocytose X, le granulome éosinophile de l'os.* Note (*) de Mme **Françoise Basset**, MM. **Christian Nezelof**, **Robert Mallet** et **Jude Turiaf**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans un granulome éosinophile de la paroi fronto-orbitaire chez un enfant de 3 ans, l'examen de fragments opératoires au microscope électronique a mis en évidence la présence de particules d'allure virale dans le cytoplasme des histiocytes pathologiques. La morphologie de ces particules tubulaires, possédant apparemment une symétrie hélicoïdale, et présentant souvent une dilatation ampullaire terminale, est en tous points identique à celle du microorganisme que deux d'entre nous ont récemment identifié dans les lésions granulomateuses d'un cas d'histiocytose X pulmonaire solitaire. Ces faits posent la question du rôle étiologique de cet agent dans ces affections, et pourraient s'accorder avec leur interprétation en tant que maladie univoque, à expressions cliniques diverses.

Dans une Note précédente (1), nous avons signalé l'identification par la microscopie électronique, de particules d'allure virale dans les histiocytes pathologiques d'une localisation pulmonaire isolée de l'histiocytose X. Nous insistions sur l'intérêt que nous paraissait avoir la recherche de ces particules dans d'autres cas de cette affection, dans sa localisation pulmonaire, comme dans les autres états actuellement considérés comme appartenant à la même pathologie, mais d'expression clinique différente.

C'est ainsi que nous avons pu étudier au microscope électronique un fragment de granulome éosinophile de l'os, prélevé chez un enfant de 3 ans, porteur d'une lacune radiologique et d'une tuméfaction de la région fronto-orbitaire gauche. Cette étude nous a permis de retrouver, à côté de très nombreuses cellules plus ou moins détruites, de grands éléments ayant des caractères identiques à ceux des « histiocytes » pathologiques déjà observés dans le granulome pulmonaire. Ces éléments contiennent des corps d'aspect tubulaire, dont les diamètres extérieur et intérieur sont très fixes et rigoureusement identiques à ceux des microorganismes découverts dans le granulome pulmonaire (420, 330 et 110 Å).

La limite externe de ces particules présente la même striation transversale, suggérant une symétrie hélicoïdale.

On retrouve aussi, fréquemment, à l'une des extrémités, parfois aux deux, une dilatation ampullaire limitée par une membrane extérieurement lisse, tapissée sur sa face interne par des grains osmiophiles paraissant prolonger les structures pariétales des tubes. L'interprétation de ces aspects ampullaires pose un problème difficile : si l'on admet que les éléments tubulaires sont de nature virale, comme le suggère leur apparente symétrie hélicoïdale, ces dilatations correspondent probablement à des artefacts. Si par contre, comme l'évoque leur fréquence, elles appartiennent réellement à la structure du microorganisme, celui-ci pourrait être apparenté à un mycoplasma; des vésicules possédant des prolongements fila-

menteux ont été décrites en effet dans certaines formes de ces micro-organismes. Mais il n'existe pas, à notre connaissance, de striation transversale évoquant une symétrie hélicoïdale dans les prolongements filamenteux des mycoplasma actuellement connus.

Le siège des corps tubulaires dans les cellules est le plus souvent proche de la membrane cytoplasmique et l'on retrouve de fréquentes images d'abouchement des tubes sur cette membrane.

La longueur des tubes est très différente d'un élément à l'autre, sur nos documents, en raison des incidences de coupe.

Dans le but de préciser les caractères de ce microorganisme, des fragments de la pièce opératoire ont été mis en culture. Les résultats de cette étude virologique seront ultérieurement communiqués.

Dès à présent, il nous paraît intéressant de signaler l'identité des aspects observés en microscopie électronique dans deux formes très différentes de l'histiocytose X, l'une pulmonaire chez un adulte, l'autre osseuse chez un jeune enfant.

Sous réserves de confirmations ultérieures, la mise en évidence d'un agent probablement viral, de morphologie identique dans ces deux cas, peut poser la question de son rôle étiologique et apporter un argument en faveur de l'unicité des affections actuellement groupées sous le terme d'histiocytose X (ou réticulose X).

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Micrographies électroniques.

Fig. 1. — Dans le cytoplasme d'un histiocyte pathologique, présence de plusieurs corps d'aspect tubulaire (flèches) et dont l'un (*en bas, au centre*) possède une dilatation ampullaire terminale (G × 35 300).

Fig. 2. — Images de quatre corps d'aspect tubulaire, tronçonnés (G × 35 300).

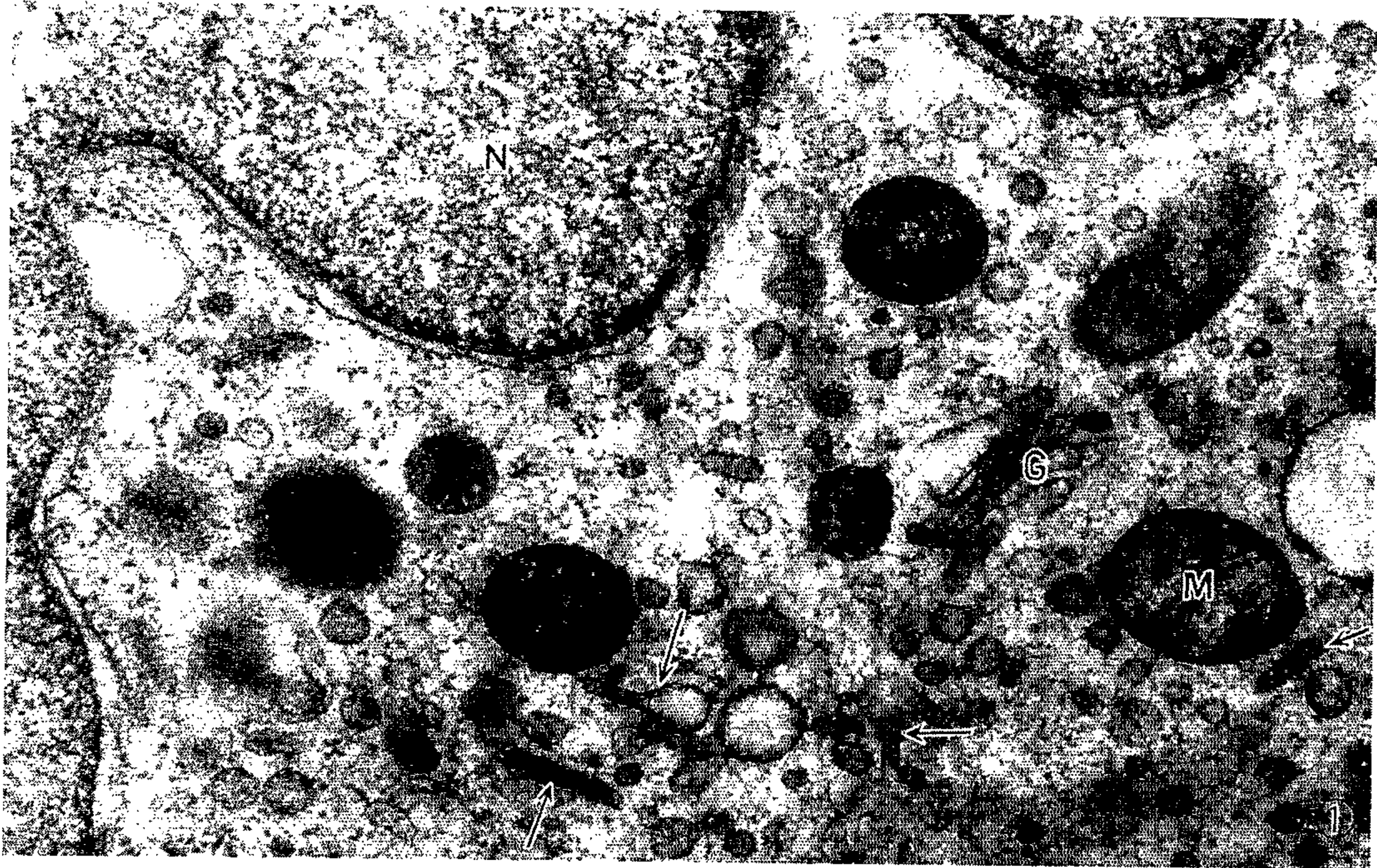
Fig. 3. — Détail d'un corps d'aspect tubulaire terminé en ampoule, proche de la membrane cytoplasmique (*Mc*) (G × 94 000).

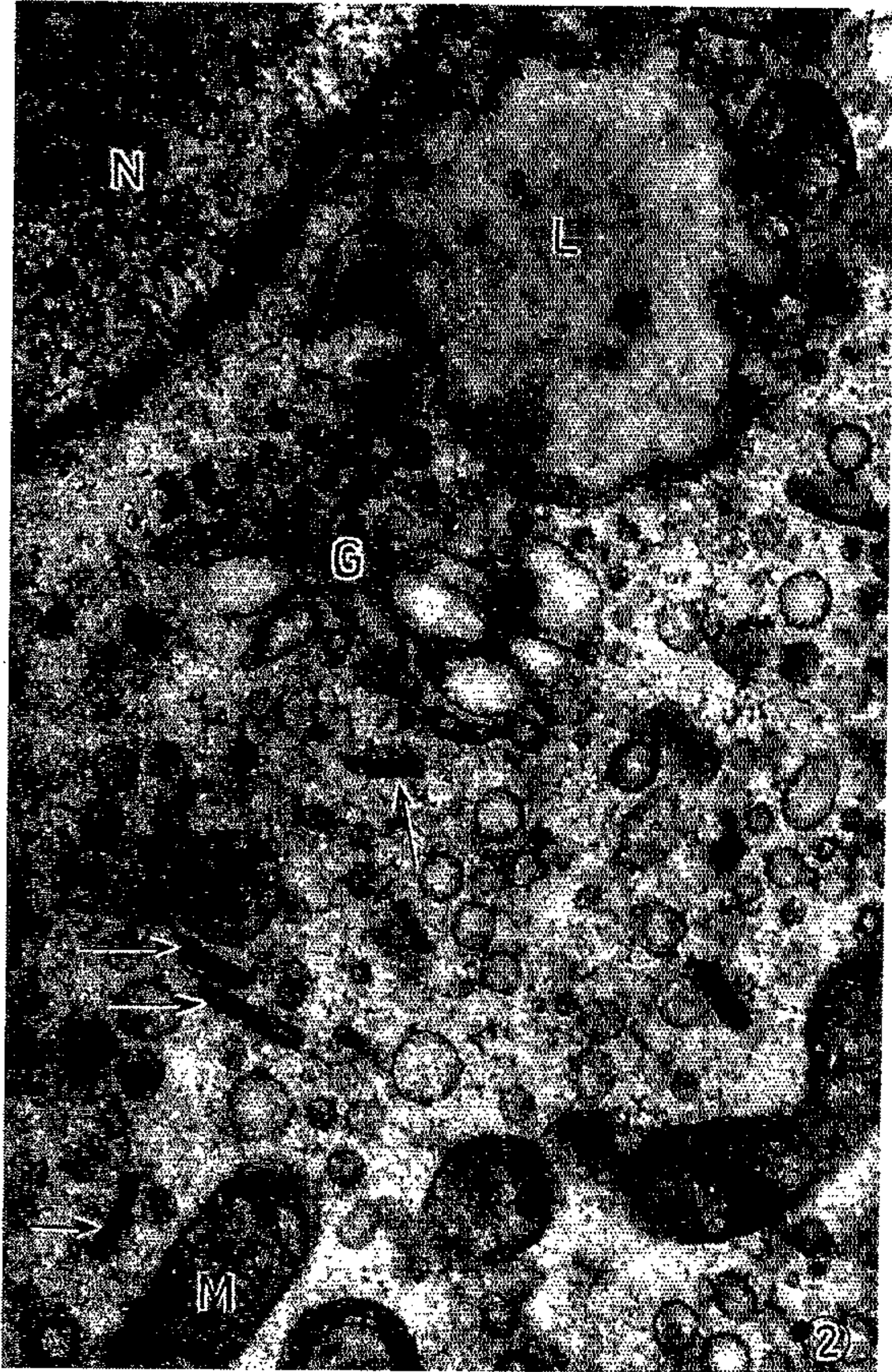
G, Golgi; *L*, inclusion lipidique; *M*, mitochondrie; *N*, noyau; *r*, ribosomes. Fixation à l'OsO_4-Palade, inclusion dans l'épon, coloration à l'acétate d'uranyle. Microscope Hitachi.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3701.
(2) D. R. ANDERSON et M. F. BASILE, *J. Bact.*, 90, 1965, p. 180-192.
(3) K. HUMMELER, D. ARMSTRONG et N. TOMASSINI, *J. Bact.*, 90, 1965, p. 511.
(4) L. LICHTENSTEIN, *J. Bone Jt. Surg.*, 46 A, 1964, p. 76-90.
(5) C. NEZELOF, à paraître dans *Rev. franç. Et. clin. biol.*

(*Chaire de Pathologie respiratoire de la Faculté de Médecine de Paris, Hôpital Bichat, 170, boulevard Ney, Paris, 18e, Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e et Hôpital des Enfants-Malades, 149, rue de Sèvres, Paris, 15e.*)


N
G
M
1


N
L
G
M
2


Mc
3

VIROLOGIE. — *Isolement et culture du réovirus associé au carcinome ascitique Krebs 2 de la Souris : étude du cycle de ce virus, comparativement* in vivo *et* in vitro, *dans une souche de cancer* (H 22 *b*) *provoquée chez le Hamster.* Note (*) de M. **J.-André Thomas**, Mme **Danielle Delain-Vallet**, MM. **Étienne Delain** et **Étienne Hollande**, présentée par M. Pierre Lépine.

1. Isolement du virus. — Au cours des recherches décrites [(1) à (9)], l'un de nous a tenté d'isoler de différentes manières le virus qu'il a montré être associé au carcinome ascitique Krebs 2 de notre souche : il s'agit d'un réovirus (10). Sept souris portant une ascite Krebs 2 au 7e jour sont irradiées par ^{60}Co (30 000 r, en 3 h 30 mn, par le Docteur Ennuyer, Hôpital Curie, 13 février 1964). Aussitôt après, l'ascite est prélevée par ponction, greffée et fractionnée. Les souris irradiées, d'abord atteintes de convulsions, deviennent inertes et meurent : l'une pendant l'irradiation, quatre quelques heures après, les deux dernières en un jour et un jour et demi. La greffe du prélèvement, à 24 souris, reste négative, ce qui vérifie que les cellules carcinomateuses ont été tuées par le rayonnement γ. Le fractionnement de l'ascite est opéré, après homogénéisation au broyeur Potter, par ultracentrifugation différentielle, soit 3 000 g, 10 mn; 20 000 g, 10 mn; 60 000 g, 1 h. Les trois fractions obtenues, désignées respectivement : *noyaux, mitochondries*, « *microsomes* », suspendues en PBS, sont inoculées chacune à deux cultures de cellules rénales de Hamster (souche BHK 21/13), âgées de 3 jours.

2. Culture du virus. — L'inoculum provoque la formation d'amas cellulaires, puis la cytolyse rapide des cultures : pour la fraction *noyaux* en un jour et demi, pour des deux autres en trois jours et demi. Les lysats sont bactériologiquement stériles. Ils servent à la réinoculation de cultures BHK neuves, de 2 à 4 jours, par passages en série des trois fractions séparées : 70 passages sont effectués en 17 mois, y compris trois périodes de conservation à — 80°C des lysats glycérinés (17,102 et 53 jours). Avec un inoculum de 0,5 ml, la lyse survient en 4 jours en moyenne pendant les 13 premiers passages, puis en 7 jours jusqu'au 23e; ultérieurement, les délais de lyse (inoculum de 1 à 2 ml) varient entre 3 et 7 jours. Que l'isolement du virus soit obtenu par radiocobalt ou par d'autres méthodes, la microscopie électronique montre qu'il cultive abondamment dans les cellules BHK : il est donc pratiquement radiorésistant à la dose de 30 000 r. Il détermine des altérations cellulaires [(9), *fig.* 1 à 5], avec développement de volumineuses enclaves cytoplasmiques : celles-ci sont constituées par de grandes plages virales et par des amas de mitochondries en dégénérescence myélinique [(5) à (8)]. Finalement, les virions sont en nombre élevé dans le cytoplasme (*fig.* 1 et 2).

3. Inoculation au Hamster nouveau-né. — Une première expérience (mélange de lysats de 5 jours de deux cultures en flacon de chacune des trois fractions aux passages 25 et 26, filtré sur millipore de 0,3 μ, sous azote) reste négative : sur cinq nouveau-nés d'un peu plus d'un jour, quatre meurent au cours du premier mois, un survit 268 jours. Dans une deuxième expérience, le 20 novembre 1964, des cultures presque totalement lysées, ensemencées depuis 6 jours avec la fraction « microsomes », au passage 28, sont inoculées telles (0,5 ml) sous la peau du dos de nouveau-nés de quelques heures, appartenant à deux portées. L'une compte 10 petits : neuf meurent au cours des 32 premiers jours; le survivant, mâle, développe une tumeur dorsale pendant le troisième mois; celle-ci, squirrheuse, s'ulcère et régresse lentement, jusqu'au moment du sacrifice (252 jours). L'autre portée comporte six petits : quatre meurent entre 1 et 27 jours, un autre en 70 jours; chez le survivant, femelle, une tumeur dorsale, désignée H 22 *b*, croît avec rapidité au cours du troisième mois; elle atteint la taille d'une orange (*fig.* 3) : le sacrifice a lieu à 116 jours. De consistance ferme, avec zone centrale nécrotique, elle englobe la partie antérieure du dos et, à gauche, l'épaule, le creux axillaire, la paroi du thorax : elle adhère à la peau et aux muscles. La mère, restée dans la même cage, n'a pas de tumeur.

4. Le cancer H 22 *b*. — Il s'agit d'un cancer polymorphe, infiltrant, formant quelques cellules géantes (*fig.* 4 à 6, *flèches*), sans métastases ganglionnaires, assez voisin de ceux décrits ([3]), mais qui en diffère par plusieurs caractères. Aux quelques aspects des ultrastructures déjà signalés ([6]) nous ajouterons : le centrosome est non seulement volumineux mais parfois double, formé de neuf groupes de tubules dont on voit que certains, contrairement à la règle, sont associés par groupes de quatre (*fig.* 5, *flèche*); il est relié à des « satellites » (*flèches pointillées*); l'appareil de Golgi est hyperplasique, les vésicules golgiennes sont très nombreuses et chargées de produits d'élaboration; les mitochondries montrent des filaments ou de petites masses de DNA (*fig.* 8, *flèches*) ([7]), elles subissent

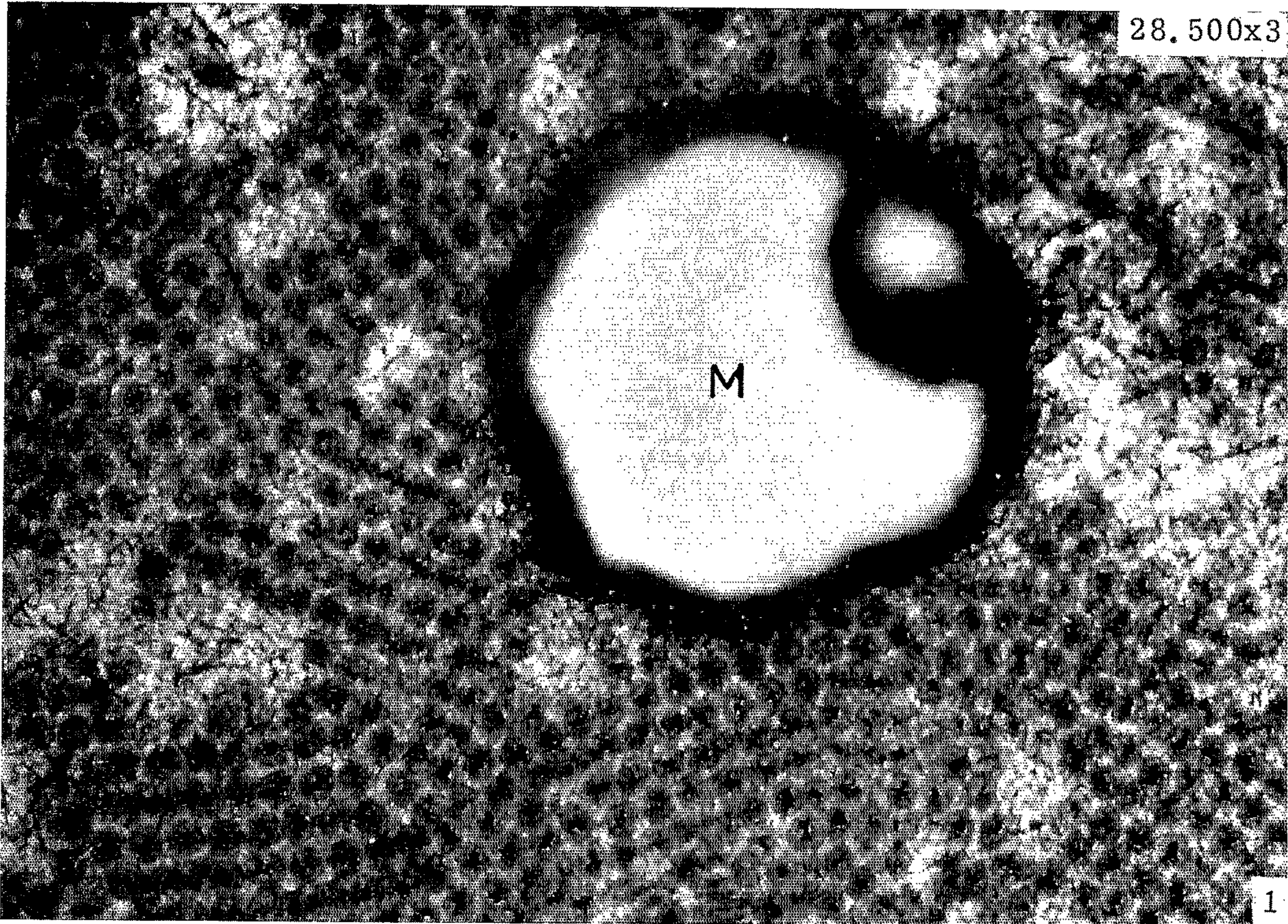
Explication des Planches.

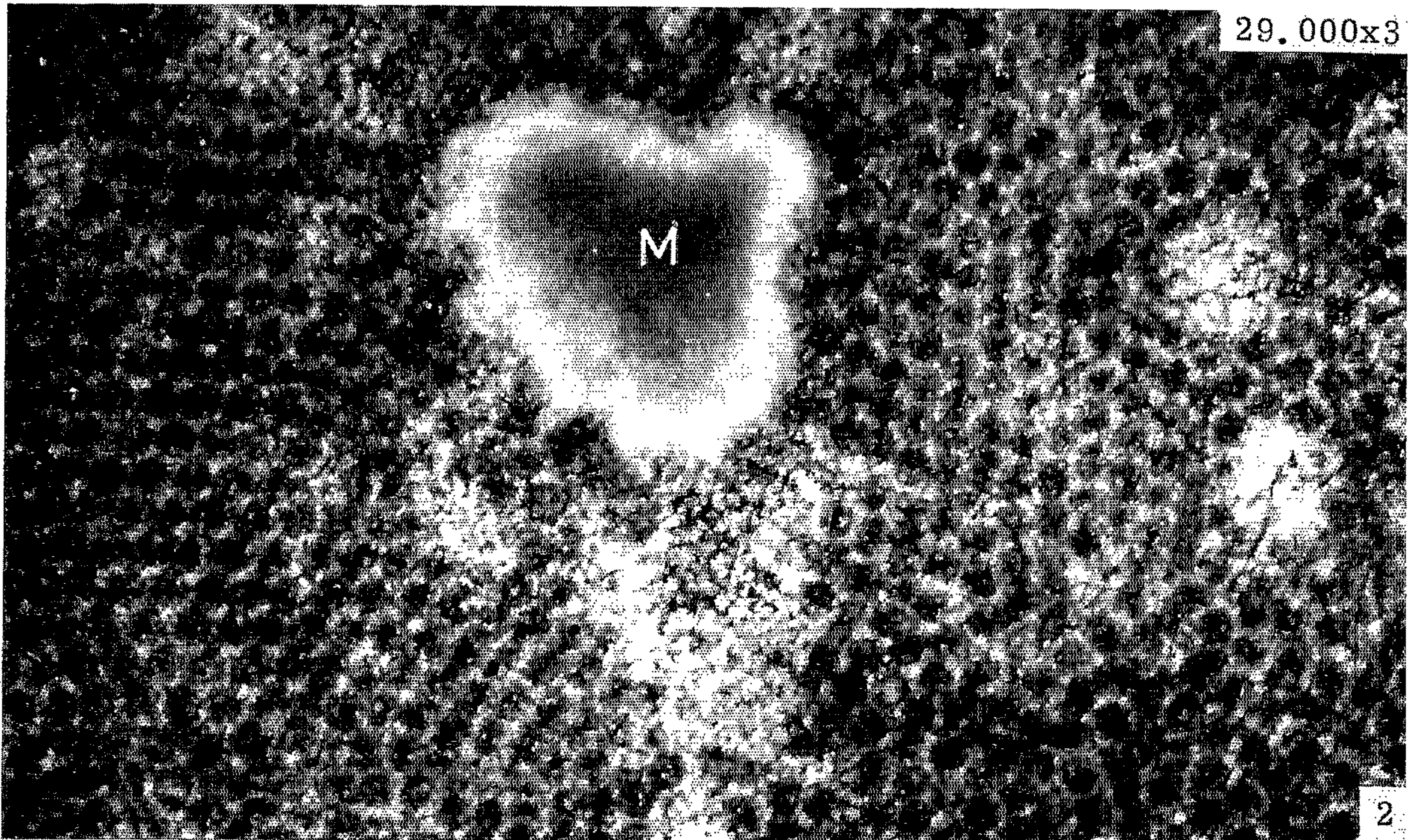
Fig. 1, 2, 7 à 9 et 21. — Photographies au microscope électronique Hitachi 11 B (techniques : *voir* bibliographie). — Fig. 1 et 2 : Cultures BHK 21/13 de 30 h avec virus associé au carcinome Krebs 2, passage 13; M, mitochondrie dégénérée. — Fig. 7, 8 et 9 : Cancer H22*b* *in vivo*, respectivement passages 6, 14 et 1; N, noyau. — Fig. 21 : Virions de culture *in vitro* H 22 *b* de 15 jours, passage 18.

Fig. 3. — Hamster de 113 jours avec cancer H 22 *b*.

Fig. 4 à 6. — Cancer H 22 *b*, Carnoy, hémalun-éosine.

Fig. 10 à 20. — Cultures cancéreuses H 22 *b*. — Fig. 10 et 11. — Passage 16, 48 h, méthanol acétique, hémalun-éosine. — Fig. 12 : Passage 18, 10 jours, état vivant. — Fig. 13 à 20 : Passage 12, 24 h, Helly, postchromisation, Altmann-vert lumière.
(*Explications dans le texte*).


28.500x3
M
1

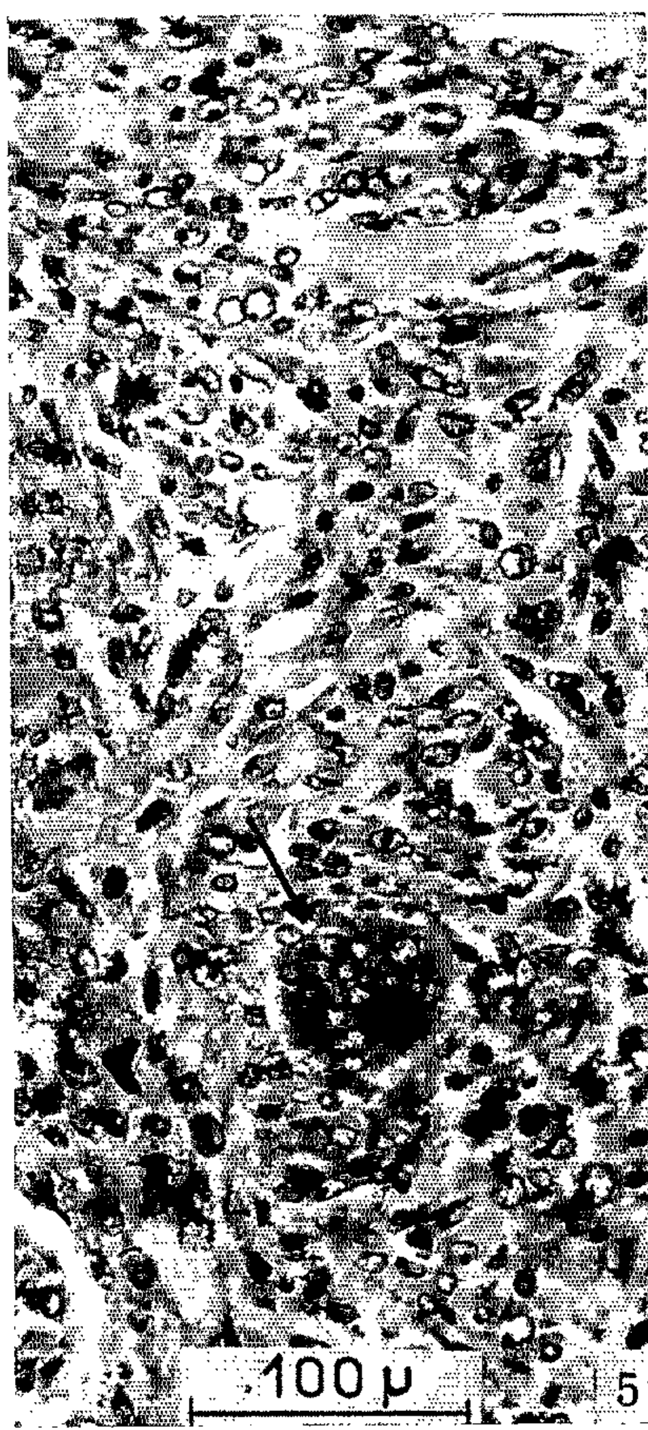

29.000x3
M
2



3



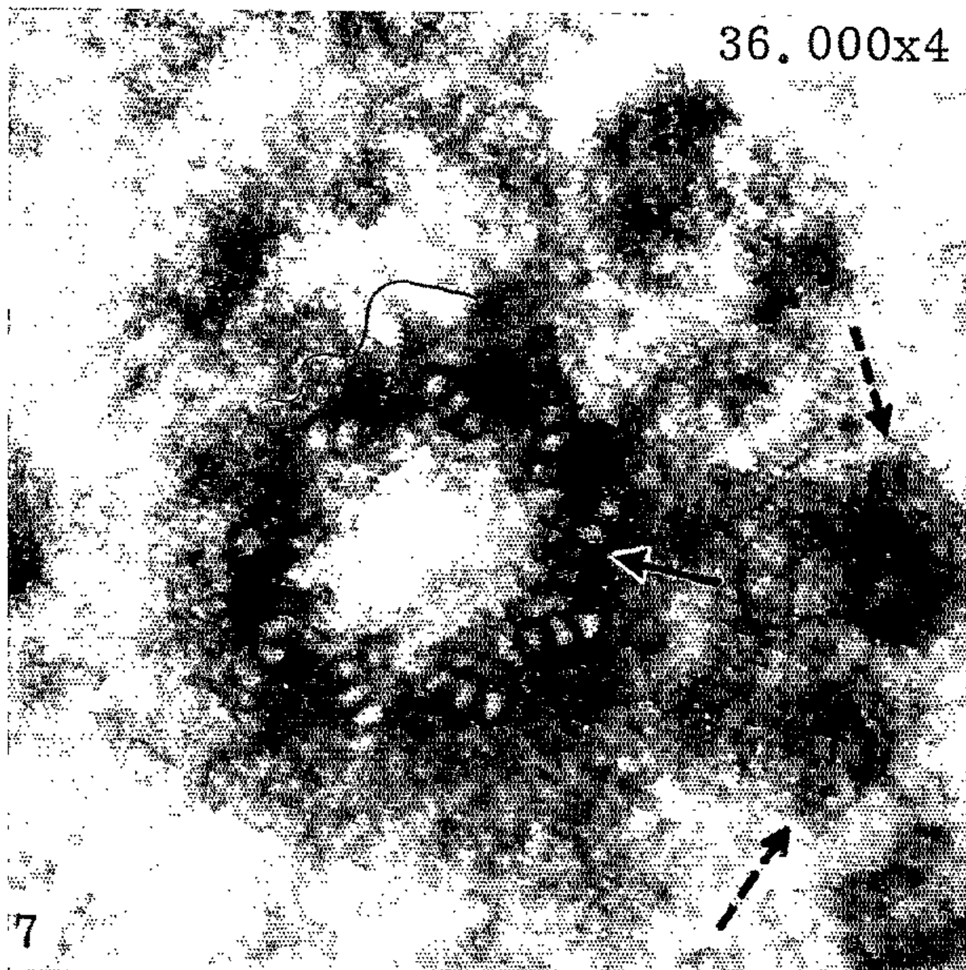
4

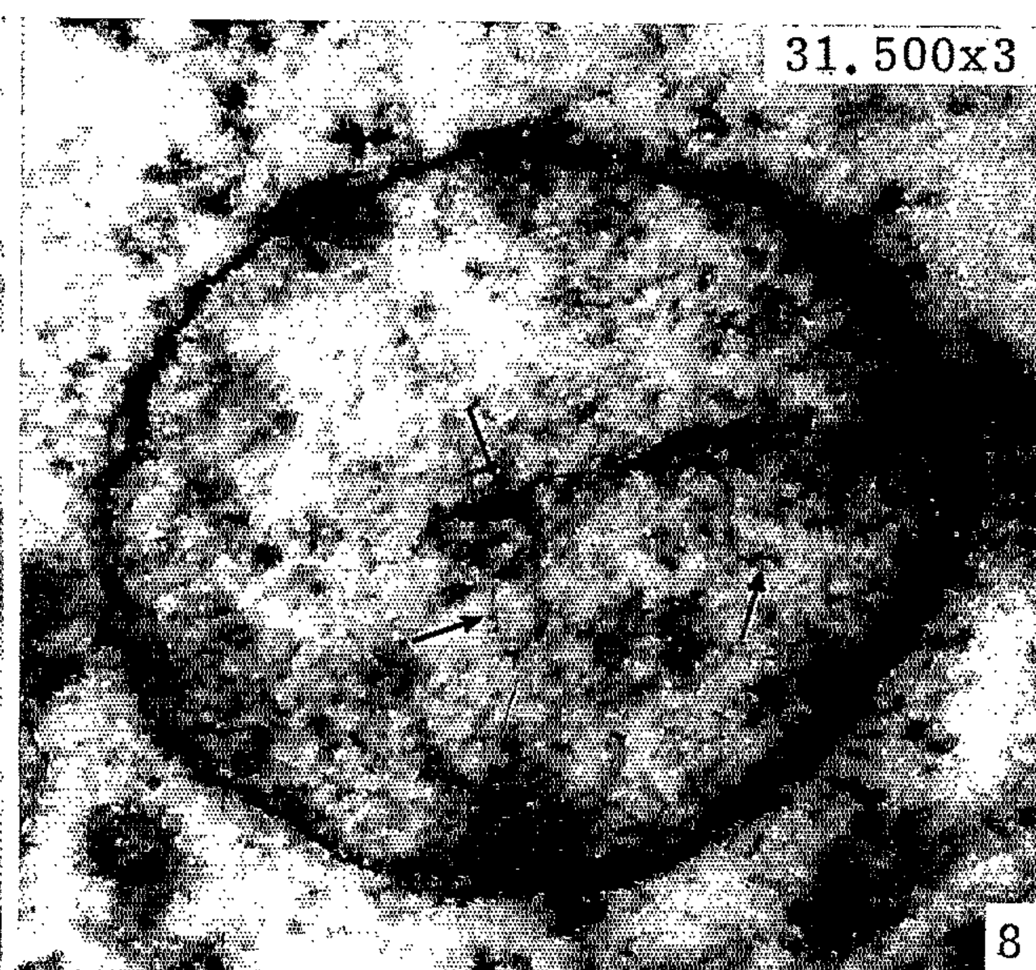


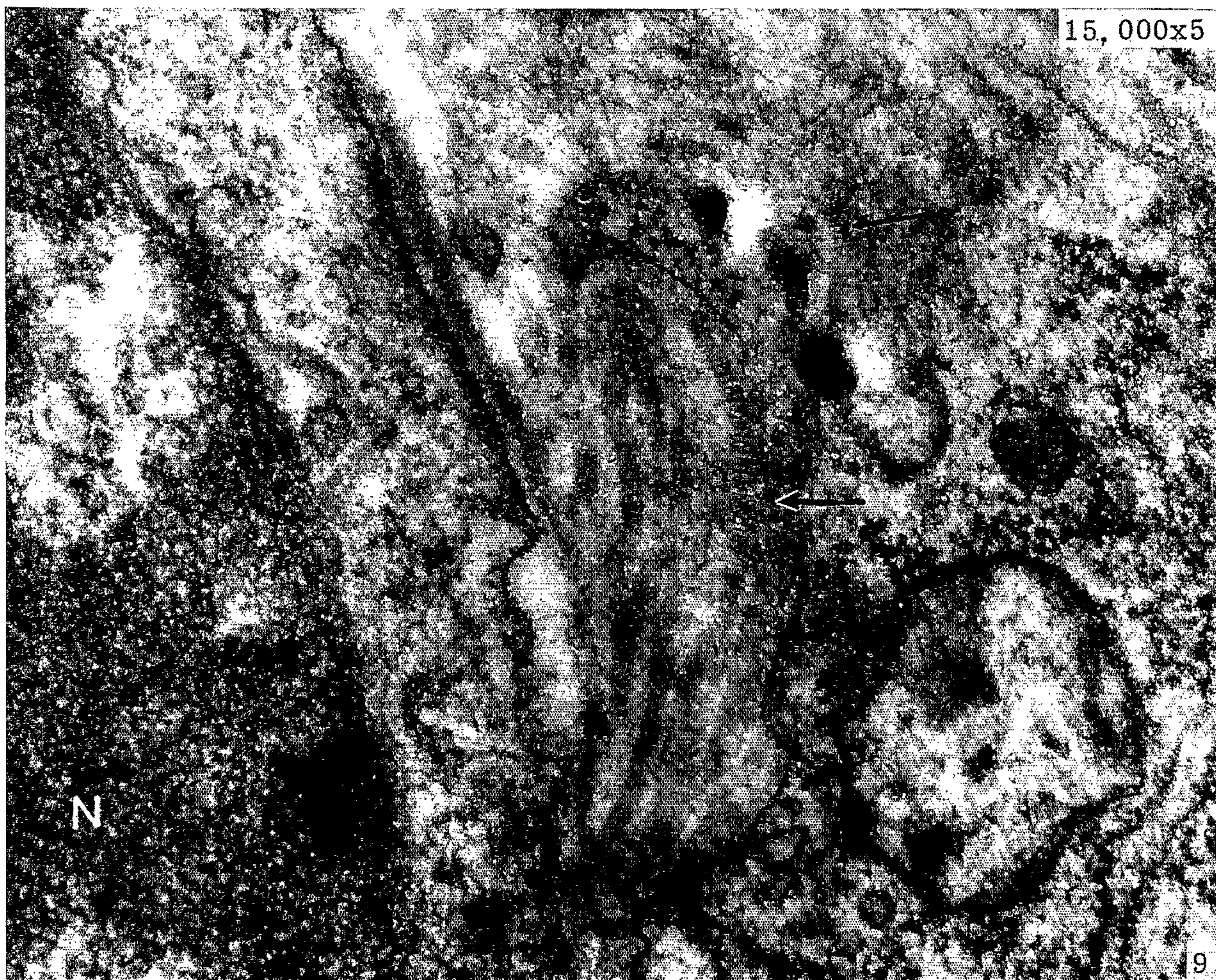
5

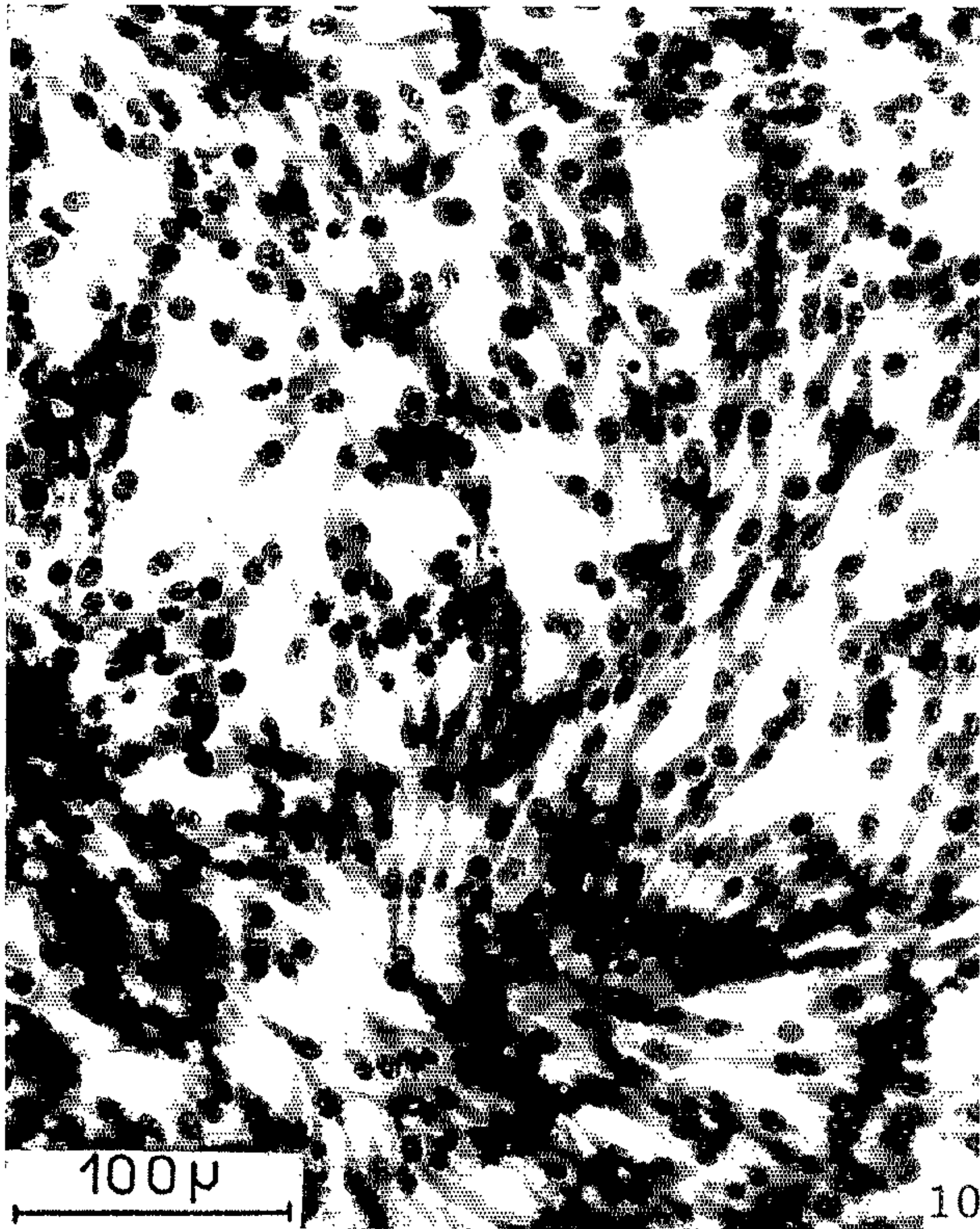


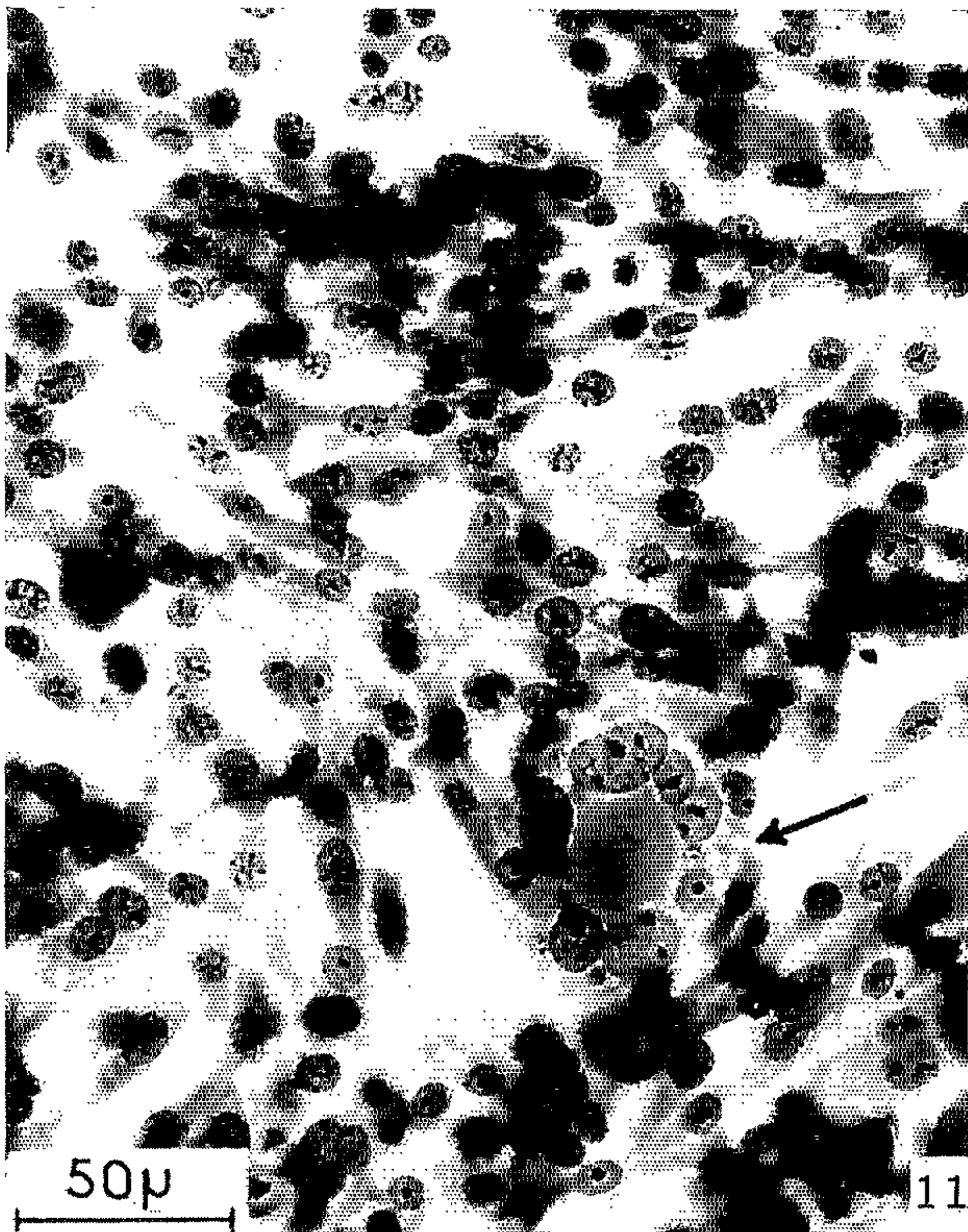
6

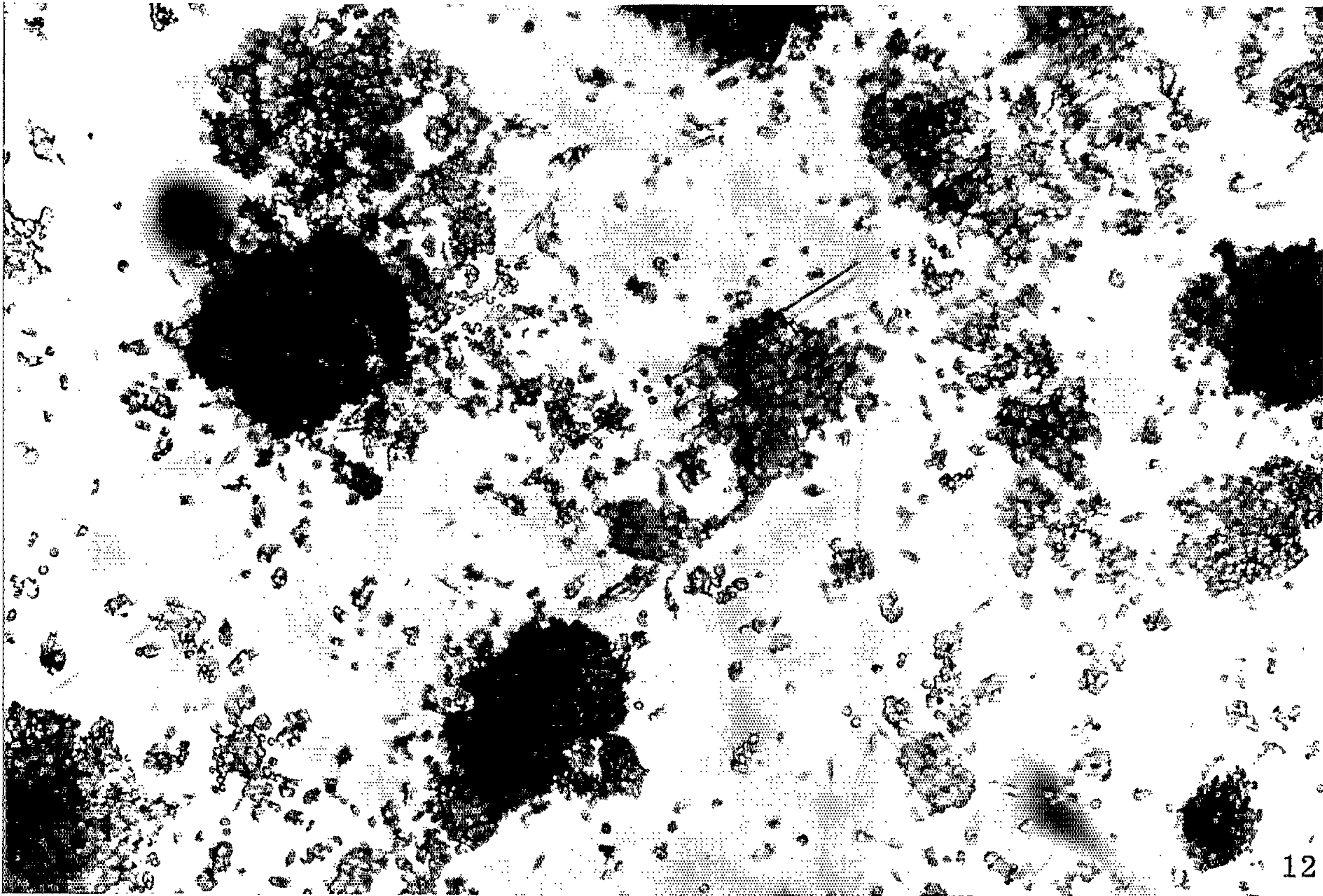

36.000x4
7

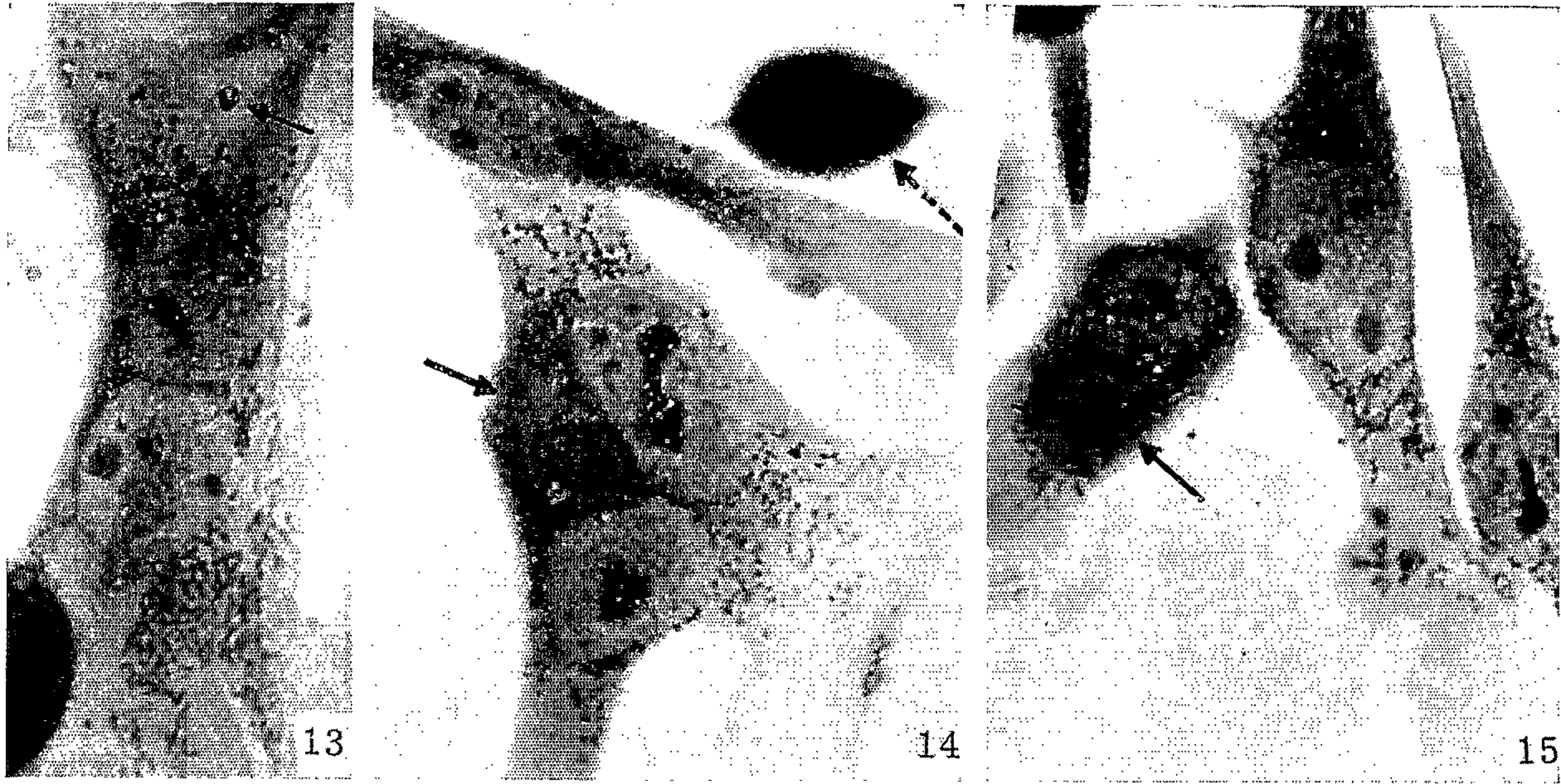

31.500x3
8

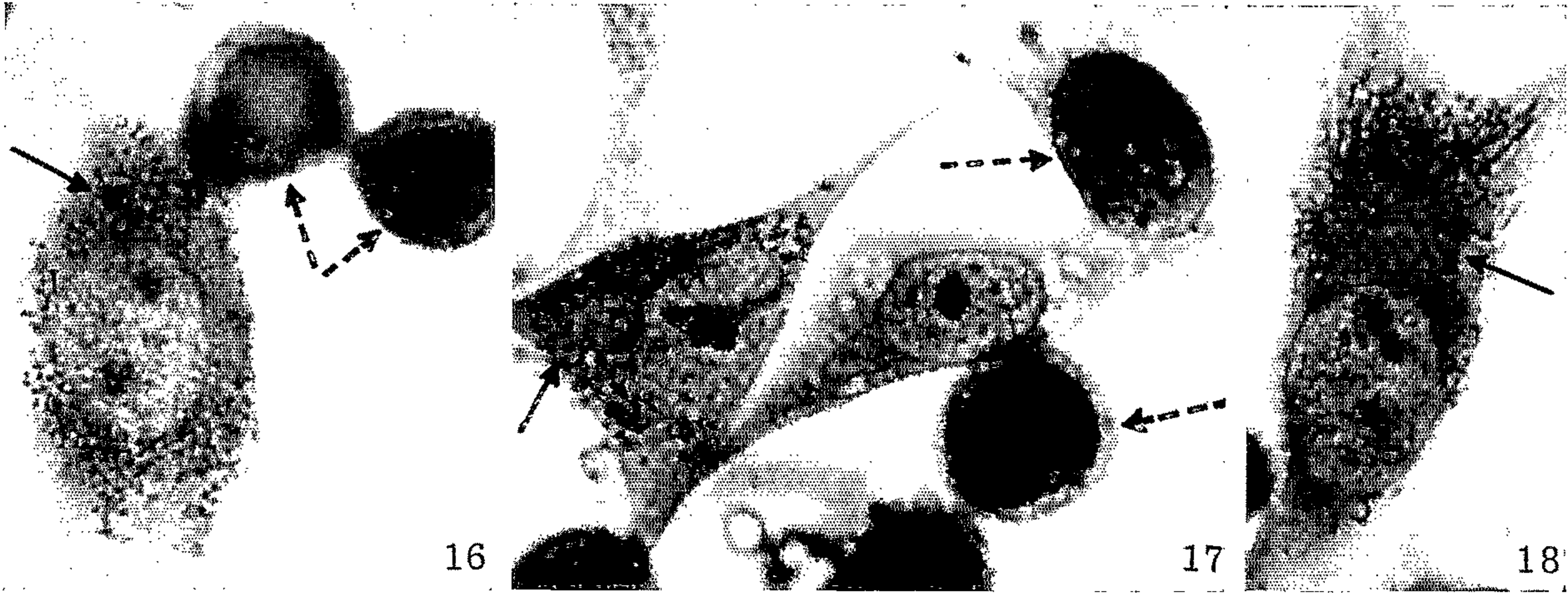

15.000x5
N
9

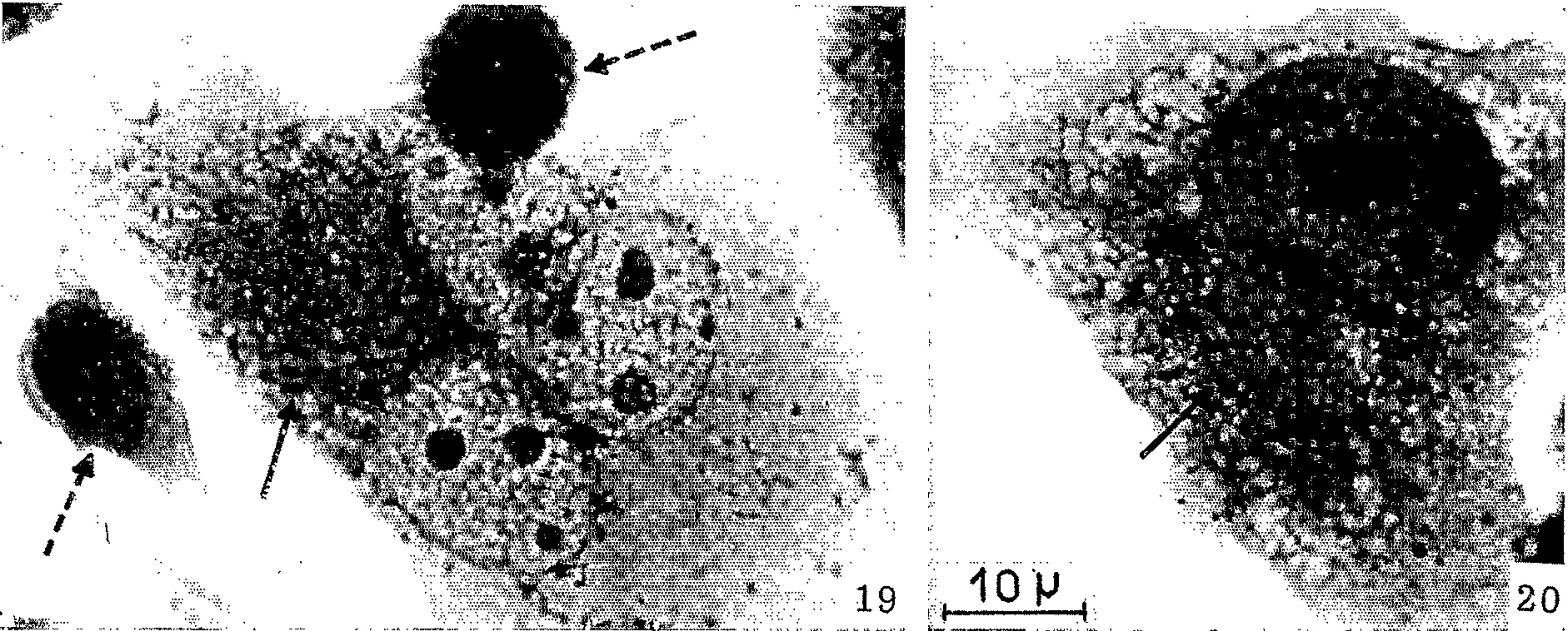

100μ
10

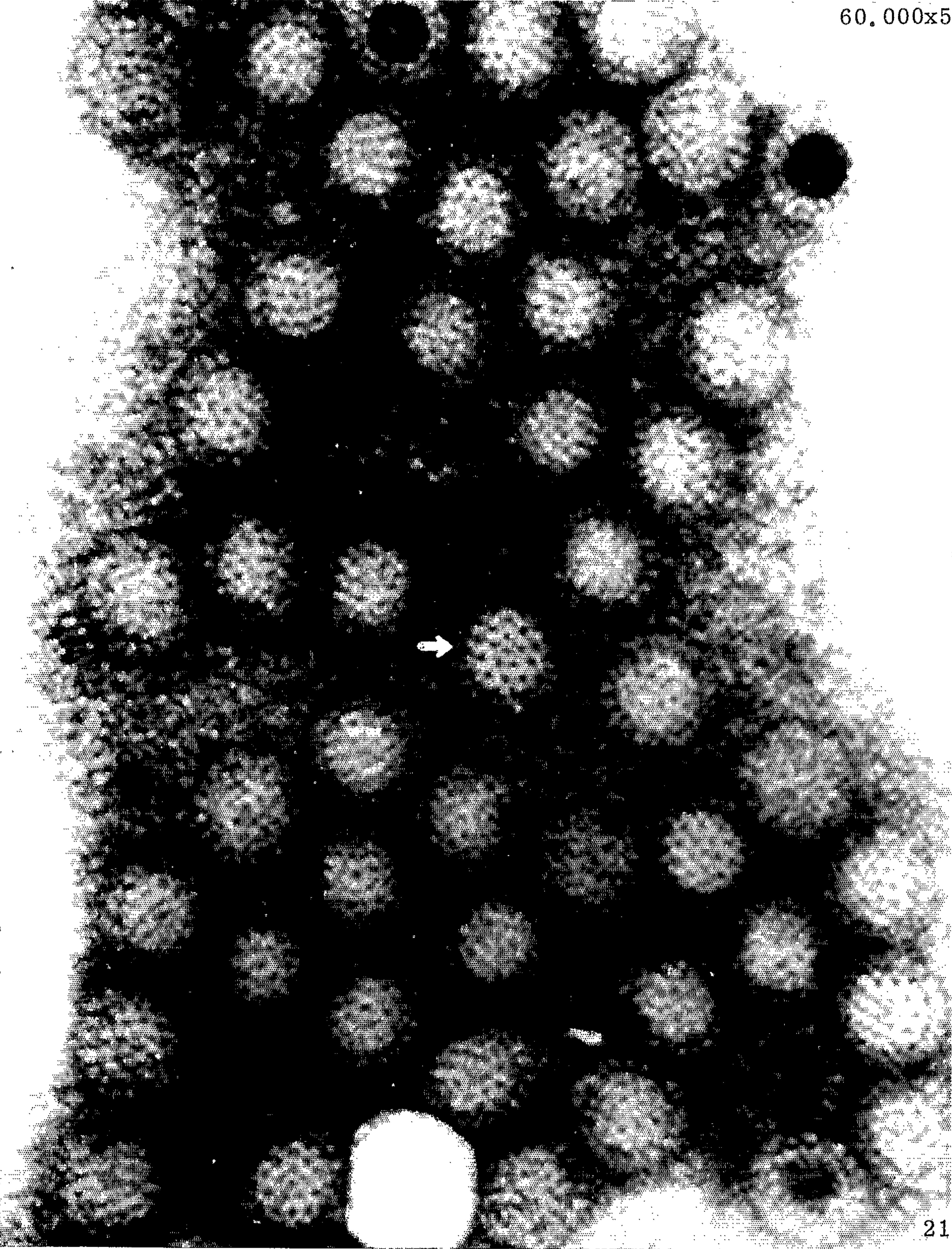

50μ
11


12


13
14
15


16
17
18


19
10 μ
20


60.000x5
21

la dégénérescence myélinique ([8]); les structures collagènes sont assez importantes (*fig.* 9, *flèches*); enfin, les virions sont absents ou extrêmement rares (examen de 2 000 sections de cellules environ). Une souche du cancer H 22 *b in vivo* est constituée par greffe sous la peau ou dans le péritoine du Hamster adulte. Cette souche donne de gros cancers mortels à évolution rapide (passages en moins de 15 jours).

5. CULTURE *in vitro* DU CANCER H 22 *b*. — L'isolement est fait par trypsination d'un cancer de la souche *in vivo* H 22 *b* au passage 11; la culture, bactériologiquement stérile, est obtenue en milieu de Eagle complet avec 10 % de sérum de Veau. La croissance initiale est intense : les trois premiers passages doivent être effectués tous les jours, les suivants tous les 2 à 3 jours. L'acidification du milieu est rapide. Aux fibrocytes sont associées des cellules rondes; elles constituent de petits amas superficiels, puis se détachent; des cellules géantes apparaissent (*fig.* 10 et 11, *flèche*). A partir du passage 18, surviennent des périodes transitoires de croissance ralentie : l'adhérence au verre diminue, les cellules rondes sont beaucoup plus nombreuses et se libèrent abondamment dans le milieu liquide où elles vivent à l'état isolé; la perte de l'inhibition de contact des fibrocytes s'accentue beaucoup : en effet, des amas cellulaires volumineux se constituent, à partir desquels s'observent, plus ou moins tardivement, des poussées de croissance secondaire (*fig.* 12). Dans toutes ces cellules nous retrouvons le processus de formation de grandes enclaves cytoplasmiques précédemment décrit dans les cellules cancéreuses H 54 [([5]), ([6])], mais ici le processus dégénératif semble avoir moins d'ampleur : les plages virales provoquent l'épaississement puis la dégénérescence myélinique des chondriosomes. Ces formations, dans leur ensemble, sont électivement mises en évidence par les techniques mitochondriales sous l'aspect d'enclaves (*fig.* 13 à 20, *flèches*); les cellules rondes qui se libèrent (*flèches pointillées*) sont elles-mêmes presque entièrement transformées en une énorme enclave virale. La microscopie électronique confirme, sur coupes, la présence de virions en très grand nombre dans le cytoplasme.

6. POUVOIR CARCINOGÈNE DES CULTURES H 22 *b*. — Les cellules (cultures de 2 jours au passage 7) sont isolées par trypsination, mises en suspension en milieu Eagle, dénombrées, diluées puis inoculées dans le péritoine de 10 hamsters adultes (mâles ou femelles, poids moyen : 110 g) : ceux-ci meurent tous rapidement (en moyenne 24 jours) de cancer généralisé au péritoine, au diaphragme, à la paroi abdominale et éventuellement au hile du foie ainsi qu'au point d'inoculation, *même dans le cas de l'inoculation de* 10 *cellules* (respectivement : 10 000 cellules, 20 jours, 2 hamsters; 1000, 23 jours, 2; 100, 26 jours, 3; 10, 26 jours, 3).

7. PRODUCTION DU VIRUS DE CULTURE. — Elle est d'autant plus forte que les cellules sont en période de croissance ralentie (stade *fig.* 12 *état vivant*); l'essaimage des cellules rondes est alors si abondant que le milieu,

bactériologiquement stérile, est opalescent. Le culot de centrifugation à 10 000 g de ce milieu contient de très nombreux virions, détectés par coloration négative (*fig.* 21).

8. Caractères du virus de culture. — L'étude et les mensurations des virions de culture, libérés spontanément, sont faites comme pour les virions extraits de la cellule du carcinome Krebs 2 ([10]) : leur taille moyenne est légèrement plus petite, soit 632 Å (242 mesures); cette diminution porte corrélativement sur toutes les structures des virions. Nous retrouvons les mêmes échelles de variation de taille, la présence de virions vides (28 % dans les cultures actives, 13 % dans les ralenties), de virions « nus » qui paraissent plus abondants dans les cultures jeunes; il y a aussi des virions à capsomères en lyse à divers stades. Enfin, la structure est exactement celle précédemment décrite ([10]) : symétries 5, 3, 2 d'un icosaèdre à 92 capsomères (*fig.* 21, *flèche*).

Discussion. — *a. Carcinogenèse.* — Nous nous limiterons à remarquer que si la souche BHK peut, par un nombre suffisant de cellules, provoquer par elle-même des cancers chez le Hamster adulte ([3]), nous avons obtenu un cancer très pathogène (H 22 *b*) par inoculation au nouveau-né de cellules BHK lysées, où cultivait, en manifestant un pouvoir cytopathogène, le virus associé au carcinome Krebs 2 de la Souris; en outre, l'incubation a duré plus de deux mois. De plus, une autre tumeur a évolué comme un squirrhe atrophique, contrairement à l'évolution des cancers BHK.

b. Cycle viral. — Dans la souche de cancer H 22 *b in vivo*, les virions sont absents ou extrêmement rares. Le virus doit y persister, en général, sous forme inapparente, car, dans les cultures *in vitro* de ce cancer, elles-mêmes hautement carcinogènes, les virions réapparaissent abondamment, avec leurs caractères structuraux et évolutifs (réovirus à 92 capsomères).

c. Production de virus. — C'est pendant les périodes de croissance ralentie, sans l'aide d'un virus auxiliaire, que les cultures cancéreuses H 22 *b* produisent le plus de virus. Celui-ci persiste pendant tout le cycle expérimental.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

([1]) J.-André Thomas, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4237.

([2]) *Ibid.*, 258, 1964, p. 393.

([3]) *Ibid.*, p. 5554.

([4]) *Ibid.*, p. 6018.

([5]) J.-André Thomas, J. P. Fouquet, Et. Hollande, M. Pouchelet, Mlle D. Vallet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6273.

([6]) J.-André Thomas, J. P. Fouquet, Et. Hollande, M. Pouchelet, Mlle D. Vallet, *Arch. Biol.*, 76, 1965 (sous presse).

([7]) J.-André Thomas, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 7054.

([8]) *Ibid.*, 261, 1965, p. 267.

([9]) *Ibid.*, p. 1140.

([10]) J.-André Thomas et Et. Delain, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2985.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne, 7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

VIROLOGIE. — *Isolement d'un agent infectieux de nature virale à partir de cultures* in vitro *de cellules rénales de Chien. Caractéristiques biologiques et pouvoir pathogène pour le Chien.* Note (*) de MM. **Yves de Ratuld** et **Georges H. Werner**, présentée par M. Étienne Wolff.

A partir d'une culture de cellules rénales fibroblastiques de Chien, il a été possible d'isoler un agent cytopathogène. Son étude, après passage en série dans une souche cellulaire de poumon de fœtus de chien, a montré qu'il s'agit d'un virus à acide ribonucléique, différent sérologiquement des virus des maladies de Carré et de Rubarth. Son inoculation au jeune chien détermine des lésions de pneumonie, d'hépatite, de néphrite et d'encéphalite.

Des cultures cellulaires ont été préparées par trypsination de reins prélevés chez un chiot atteint de rhinite et de bronchopneumonie. Deux jours après la mise en culture (milieu : 0,5 % d'hydrolysat de caséine, 10 % de sérum de veau en solution de Hanks, 100 μg/ml de pénicilline et de streptomycine, incubation à 37°), nous avons obtenu une couche monocellulaire continue, essentiellement fibroblastique, où sont apparus ultérieurement, dans quelques cultures seulement, des amas de cellules réfringentes. Celles-ci ont fait place quelques jours plus tard à des plages de lyse cellulaire (diamètre : 5 mm), bordées de cellules nécrotiques.

Par inoculation du mélange liquide-cellules dans des cultures de cellules épithéliales de reins de chien sain, l'effet cytopathogène a été reproduit jusqu'à la dilution 10^{-3} du matériel original, sous une forme plus discrète (plages plus petites et plus rares).

D'autre part, la trypsination des poumons d'un fœtus de chien prélevé par césarienne au 50e jour de gestation a permis l'obtention d'une souche cellulaire fibroblastique, actuellement à son 26e repiquage en milieu de Eagle contenant 10 % de sérum de veau. L'inoculation, dans ce système cellulaire, des cultures épithéliales infectées précédentes (liquide et cellules) a permis de reproduire l'effet cytopathogène observé à l'origine et de constater aussi une baisse importante du titre infectieux au cours de l'unique passage en cellules rénales épithéliales. Les passages ultérieurs dans des cultures de la souche fibroblastique ont permis la multiplication abondante de l'agent cytopathogène, qui est actuellement à son 20e passage dans ce système cellulaire : des plages circulaires visibles à l'œil nu apparaissent 24 à 72 h après l'inoculation suivant l'importance de l'inoculum (*fig.* 1 et 2). Au cours des 8 h qui suivent son inoculation, l'agent infectieux disparaît du milieu; à partir de la 16e heure, le titre infectieux des cultures inoculées augmente constamment, et atteint à la 72e heure la valeur maximale de $10^{6,2}$ $DICT_{50}$ par millilitre; il décroît considérablement au cours des 4 jours suivants.

La propagation en série de cet agent cytopathogène dans notre souche cellulaire fibroblastique a permis l'étude de ses principales caractéristiques biologiques et de son pouvoir pathogène expérimental pour le Chien.

1° *Caractéristiques biologiques.* — La coloration par diverses méthodes, des cultures présentant l'effet cytopathogène caractéristique n'a pas permis de mettre en évidence d'inclusions intracytoplasmiques ou intranucléaires.

Nous n'avons pas obtenu de croissance décelable dans des milieux solides et liquides sélectifs des *Mycoplasma*. D'autre part, à leurs concentrations maximales non cytotoxiques respectives, la tétracycline, l'oxytétracycline, la chlortétracycline, la déméthylchlortétracycline, la spiramycine et la kanamycine n'ont pas inhibé l'effet cytopathogène de notre agent pour les fibroblastes de poumon de fœtus de chien. Il apparaît donc improbable que l'agent cytopathogène décrit ici soit un *Mycoplasma*, tel que celui isolé de cultures de cellules rénales de chien par Carmichael et coll. [1]. En outre, ses caractéristiques de multiplication suggèrent qu'il s'agit d'un virus.

En raison des travaux récemment publiés par Carmichael et coll. [2] et par Stewart et coll. [3] sur l'isolement à partir de cultures de cellules rénales de chien d'un virus du groupe de l'herpès, provoquant la formation d'inclusions intranucléaires, nous avons étudié l'action de l'iodo-5 désoxy-2′ uridine (IDUR) sur notre agent cytopathogène. Cet antimétabolite présent pendant la phase d'éclipse, à la concentration de 40 μg/ml, n'inhibe ni l'effet cytopathogène ni la multiplication en cellules de poumon de fœtus de chien de l'agent que nous avons isolé. En revanche, si l'IDUR est présente à la concentration de 60 μg/ml pendant toute la durée du cycle de multiplication on observe une inhibition totale de l'effet cytopathogène. Les concentrations d'IDUR inhibant la multiplication des virus à acide désoxyribonucléique tels que celui de l'herpès étant nettement inférieures (3 à 10 μg/ml) nous concluons de l'ensemble de ces résultats que notre agent cytopathogène est vraisemblablement un virus à acide ribonucléique, dont la multiplication pourrait toutefois être sous la dépendance de l'acide désoxyribonucléique cellulaire.

Le traitement par l'*éther éthylique* (deux volumes d'éther pour un volume de suspension infectieuse, mélange par agitation continue à 4° pendant 90 mn, décantation et évaporation de l'éther sous vide) a conduit à l'inactivation totale du pouvoir infectieux d'une suspension contenant à l'origine 10^5 $DICT_{50}$ par millilitre; la même suspension soumise à des

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Culture de cellules fibroblastiques de poumon de chien (souche cellulaire) non infectée (contraste de phase, × 160). Les taches réfringentes représentent des débris nécrotiques de cellules détachées de la couche sans signification pathologique.

Fig. 2. — Effet cytopathogène de l'agent infectieux en culture de cellules de fibroblastes de poumon de chien (contraste de phase, × 160).

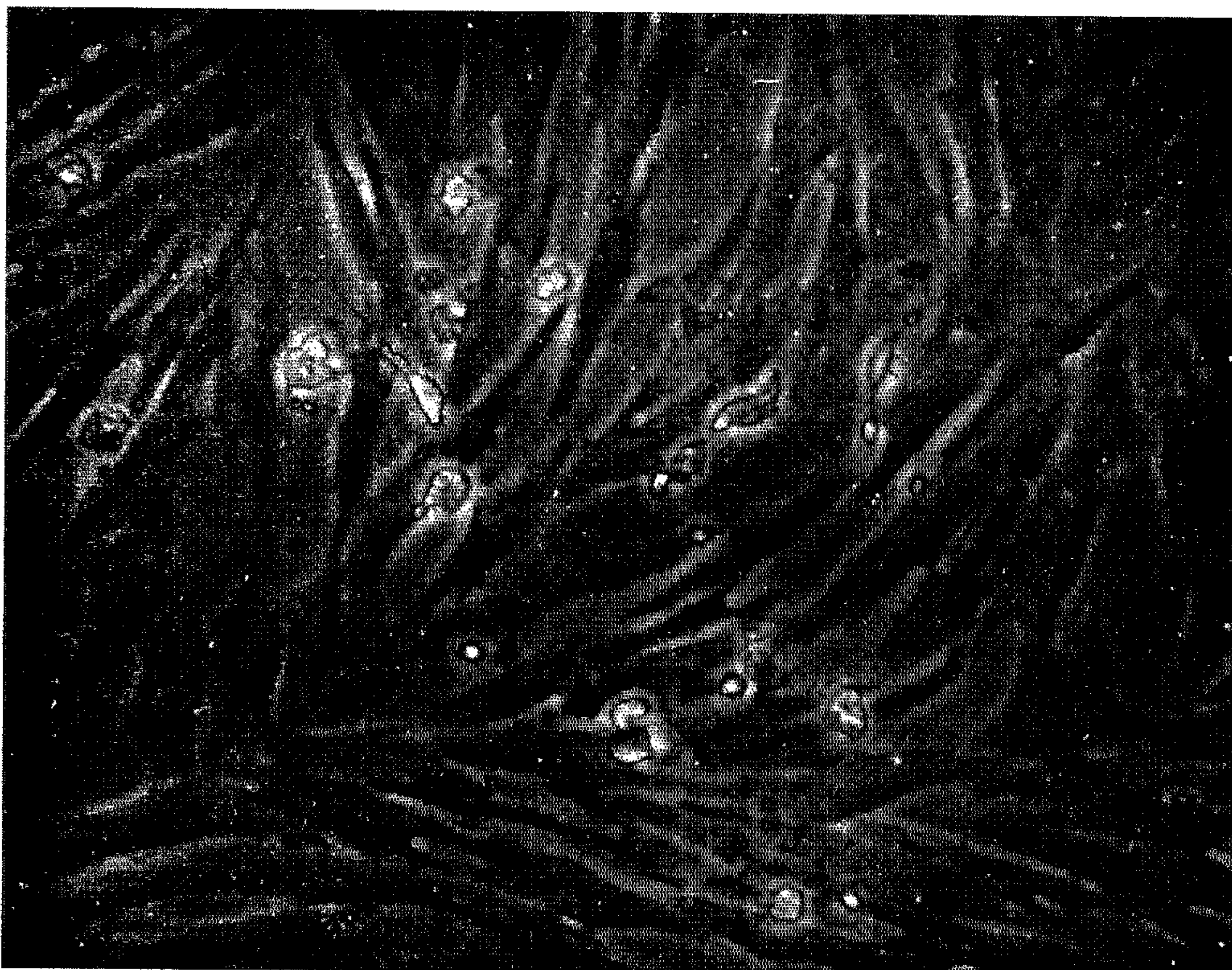


Fig. 1.

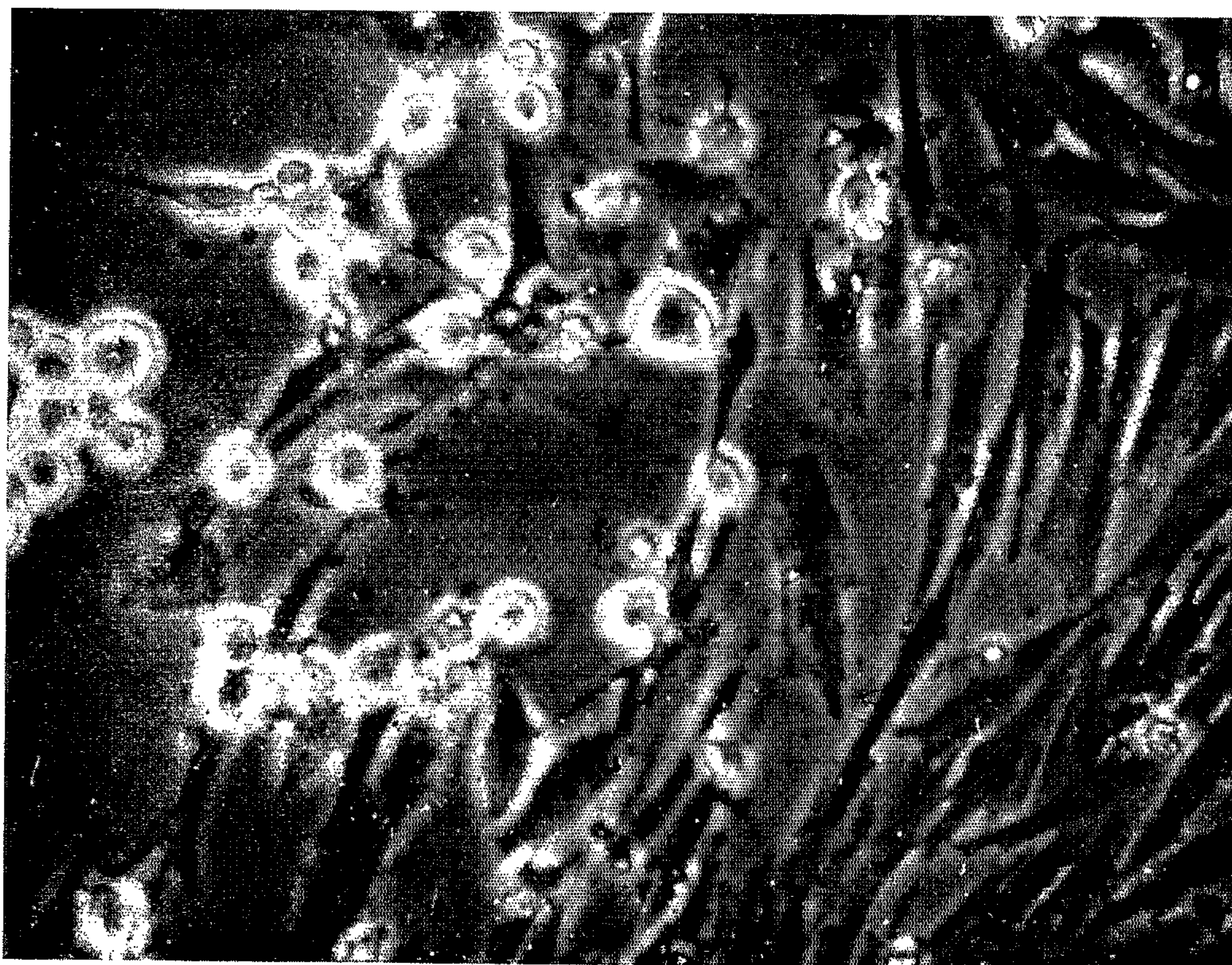


Fig. 2.

manipulations analogues, mais sans addition d'éther, voit son titre s'abaisser à $10^{3,2}$ $DICT_{50}$ par millilitre : ces observations démontrent l'extrême labilité du pouvoir infectieux de cet agent et sa sensibilité à l'éther, suggérant l'existence d'une enveloppe lipidique.

Les études sérologiques ont eu pour but d'établir que l'agent viral que nous avons isolé n'avait pas de relations antigéniques avec deux virus canins répandus : celui de la maladie de Carré et celui de la maladie de Rubarth. Nous avons constaté que le sérum d'un chien ayant reçu une inoculation intranasale expérimentale d'une culture de l'agent (*vide infra*) neutralisait, à la dilution 1/64, 200 $DICT_{50}$ de l'agent homologue en cultures de fibroblastes de poumon; en revanche, le même sérum n'a eu aucun effet neutralisant *in ovo* sur le virus de la maladie de Carré (souche avianisée) et n'a pas neutralisé l'effet cytopathogène du virus de la maladie de Rubarth pour les fibroblastes de poumon de fœtus de chien. D'autre part, un sérum de lapin immunisé contre le virus de la maladie de Carré (souche avianisée) et neutralisant, à la dilution 1/32, 10^3 $DICT_{50}$ du virus homologue *in ovo* n'a exercé en cultures de fibroblastes de poumon de fœtus de chien aucun effet neutralisant vis-à-vis de l'agent cytopathogène que nous avons isolé. Il n'existe donc pas de parenté antigénique évidente entre notre agent cytopathogène, d'une part, et les virus des maladies de Carré et de Rubarth, d'autre part.

2° *Pouvoir pathogène expérimental pour le Chien.* — *a.* Une supension de notre agent cytopathogène, titrant $10^{3,5}$ $DICT_{50}$ par millilitre, a été inoculée par *voie intraveineuse* à un chien âgé de 8 jours et à un chien âgé d'un mois. Les animaux moribonds ont été sacrifiés 9 jours après l'inoculation : l'autopsie a révélé une hépatonéphrite importante, confirmée par l'examen histologique. La trypsination d'un des reins pathologiques a donné des couches monocellulaires essentiellement épithéliales : dans ces cultures, on a vu apparaître de façon sporadique (2 cultures sur 60) un effet cytopathogène caractéristique et l'agent causal a pu être réisolé.

b. La même suspension virulente a été inoculée par *voie intrapéritonéale* à deux chiens âgés respectivement de 8 jours et d'un mois. L'autopsie du plus jeune chien 9 jours après l'inoculation a permis de retrouver les mêmes lésions d'hépatonéphrite. Le chien plus âgé a guéri spontanément, mais deux mois après l'inoculation, cet animal a présenté des crises convulsives épileptiformes. L'examen histologique du cervelet a montré une démyélinisation de la substance blanche ainsi qu'une pycnose et une neurolyse des cellules de Purkinje.

c. Trois chiots âgés d'un mois ont été inoculés par la *voie respiratoire* en les soumettant à un aérosol d'une suspension de notre agent cytopathogène ($10^{3,5}$ $DICT_{50}$ par millilitre, 2e passage en fibroblastes de poumon de fœtus de chien). 3 jours après l'inoculation, les animaux ont présenté une rhinite et une amygdalite franches et 8 jours après l'inoculation des signes de bronchopneumonie. L'autopsie d'un chien à cette date a confirmé

les lésions de rhinite, d'amygdalite et de pneumonie et révélé des lésions d'hépatite discrètes. Les deux autres animaux ont guéri spontanément, avec toutefois apparition chez l'un des chiens, 10 jours après l'inoculation, d'une kératite ulcéreuse bilatérale. 30 jours après l'inoculation, nous avons effectué des prélèvements de sang chez ces animaux : en cultures de fibroblastes de poumon de chien, les sérums ont neutralisé à la dilution de 1/64 l'effet cytopathogène de 200 $DICT_{50}$ du virus.

Dans une autre expérience, quatre chiots âgés de 8 jours ont été inoculés par la voie respiratoire dans les mêmes conditions expérimentales. Tous les animaux ont succombé à l'infection entre le 8e et le 14e jour après l'inoculation. Leur autopsie a révélé des lésions importantes de pneumonie, d'hépatite et de néphrite.

Après 13 passages de l'agent infectieux en cultures de fibroblastes de poumon de chien, aucune diminution de sa virulence n'a été constatée lors de son inoculation par voie respiratoire à quatre chiots de trois semaines.

Des études séro-épidémiologiques sont en cours pour préciser le rôle pathogène naturel de ce virus.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(1) L. E. CARMICHAEL, J. FABRICANT et R. A. SQUIRE, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, New-York, 117, 1964, p. 826.

(2) L. E. CARMICHAEL, R. A. SQUIRE et L. KROOK, *Am. J. Vet. Res.*, 26, 1965, p. 803.

(3) S. E. STEWART, J. DAVID-FERREIRA, E. LOVELACE et J. LANDON, *Science*, 148, 1965, p. 1341.

(*Laboratoires de Recherches*
de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc,
9, *quai Jules-Guesde*, 94-*Vitry-sur-Seine*.)

IMMUNOLOGIE. — *Comportement métabolique anormal de la macro-immunoglobuline* (IgM) *des malades atteints de trypanosomiase africaine.* Note (*) de MM. **Jacques Gombert, Yves Bresson** et **René Masseyeff** (1), transmise par M. Bernard Halpern.

Le métabolisme de l'IgM humaine, étudié à partir des courbes d'élimination de la radioactivité (plasma et urines) après injection intraveineuse d'une préparation de cette protéine marquée par l'iode 131, montre une anomalie chez les malades atteints de trypanosomiase africaine. Alors que, classiquement, la radioactivité injectée s'élimine de façon complémentaire dans le plasma et dans les urines, chez ces malades l'élimination urinaire est fort incomplète, ce qui suggère un comportement métabolique anormal de cette immunoglobuline.

Matériel et méthodes. — Le métabolisme de la macro-immunoglobuline humaine (IgM) a été étudié chez sept malades dont cinq étaient atteints de trypanosomiase africaine à *T. gambiense* confirmée parasitologiquement, et deux de splénomégalie tropicale idiopathique. Ces malades avaient

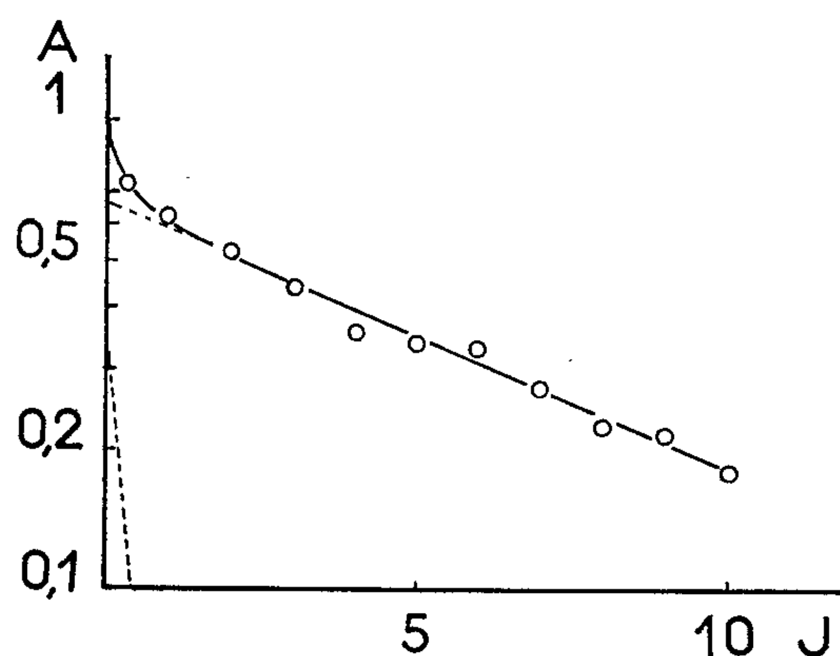


Fig. 1. — Décroissance de la radioactivité plasmatique en fonction du temps : courbe en coordonnées semi-logarithmiques montrant la décomposition en deux exponentielles (droites en pointillé).

en commun un taux sérique très élevé d'IgM. Dans ces cas, cette protéine paraît qualitativement normale par ses caractères électrophorétiques et immunologiques et, à cet égard, elle ne saurait être comparée aux macroglobulines M de la maladie de Waldenström.

Cette étude a été conduite selon le protocole classique comportant les principales étapes suivantes :

— Isolement de la protéine. La préparation d'IgM est obtenue à partir du sérum du malade sur lequel l'étude est réalisée. On a suivi la méthode de Barth et coll. (2) avec une seule modification : l'élimination préalable de la β-lipoprotéine par action du sulfate de dextrane sur le sérum en présence d'ions calcium [(3), (4)];

— Marquage par ^{131}I selon la méthode de Mc Farlane ([5]) à raison d'un atome par molécule d'IgM;

— Injection intraveineuse au malade, suivie de prélèvements échelonnés du sang en vue de la mesure de la radioactivité plasmatique. Les urines

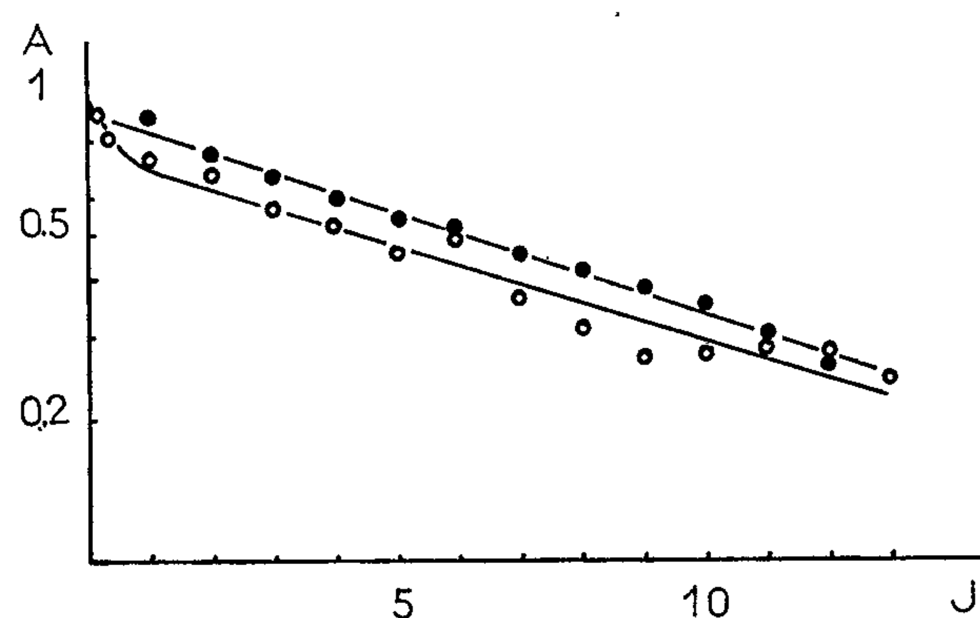


Fig. 2. — Décroissance de la radioactivité corporelle totale (courbe supérieure) et plasmatique (courbe inférieure) chez un malade atteint de splénomégalie idiopathique.
En abscisse : temps en jours.
En ordonnée : activité réduite (échelle logarithmique).

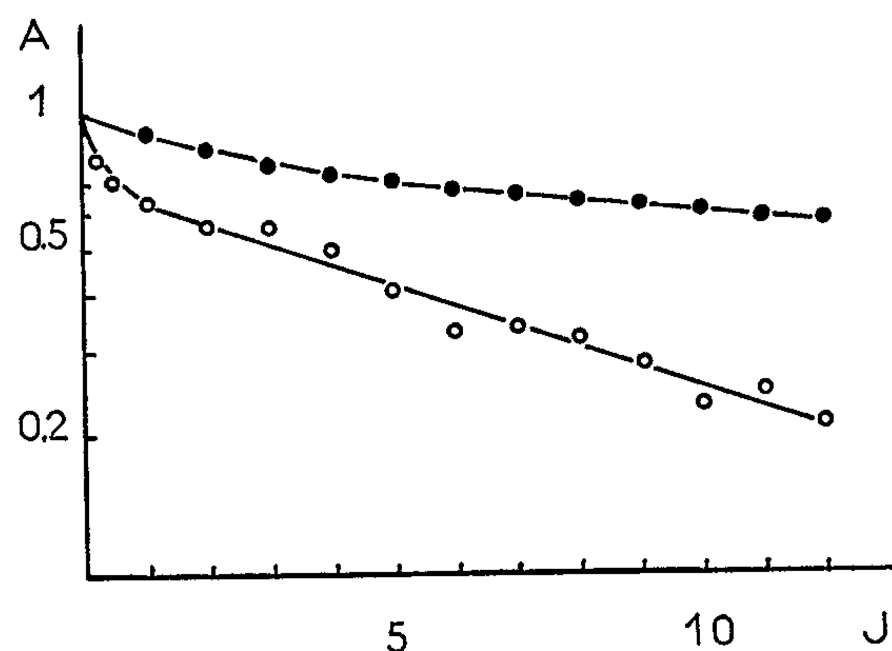


Fig. 3. — Décroissance de la radioactivité corporelle totale (courbe supérieure) et plasmatique (courbe inférieure) chez un malade trypanosomé.

sont recueillies en totalité et comptées, mais non les selles, car leur radioactivité est apparue négligeable;

— L'exploitation mathématique des résultats s'est faite après avoir consulté les modèles donnés par Reeve et Roberts ([6]) et Matthews ([7]).

Résultats. — L'étude de la décroissance de la radioactivité plasmatique est, chez tous ces malades, conforme aux données habituelles : la courbe peut être décomposée en deux exponentielles (*fig.* 1), suggérant, outre

l'existence d'un compartiment de déchets, celle de deux autres compartiments : plasmatique et extraplasmatique en équilibre (*fig.* 4).

Les valeurs trouvées pour la période sont également du même ordre que celles calculées par Barth et coll. [2] : valeur moyenne de la période T 1/2 = 6,3 jours, valeurs extrêmes : 7,4 et 4,0 jours.

Il est important d'estimer non seulement la radioactivité plasmatique, mais aussi la radioactivité résiduelle totale de l'organisme pour se faire une idée du destin de la protéine injectée. Cette radioactivité résiduelle est estimée par différence entre l'activité injectée et l'excrétion cumulée U (en admettant qu'en pratique, celle-ci est uniquement urinaire). Cette courbe est nommée 1-U, et tracée comme la courbe plasmatique en coordonnées semi-logarithmiques.

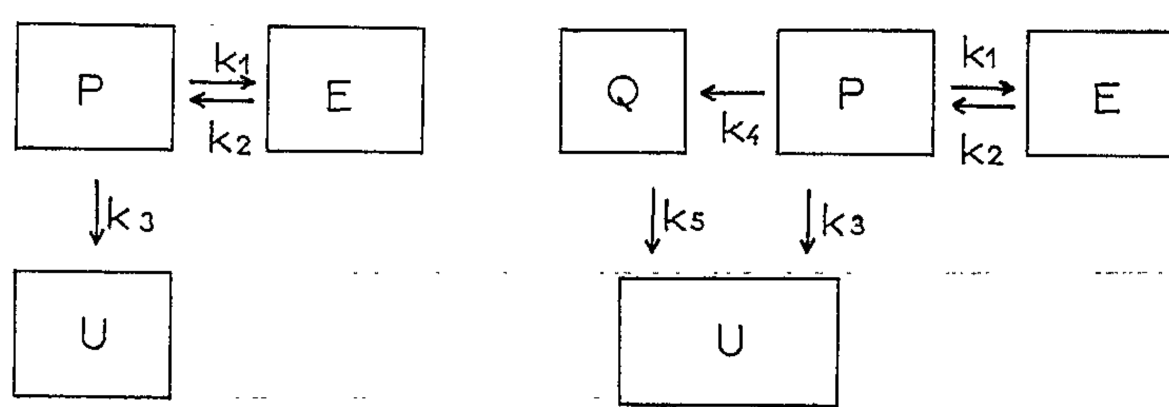


Fig. 4.

A gauche, modèle à trois compartiments. Deux compartiments sont en équilibre : l'espace plasmatique (P) et extraplasmatique (E). En outre, existe un compartiment d'élimination des déchets radioactifs pratiquement réduit aux urines (U).

A droite, modèle suggéré, comportant un compartiment-trappe Q supplémentaire.

Classiquement, cette courbe en 1-U est parallèle à la courbe plasmatique, ce qui est normal si l'on suppose un équilibre permanent entre les espaces plasmatique et extraplasmatique. Ceci a été vérifié pour diverses protéines, y compris IgM [2] chez des sujets normaux ou malades.

Tel est bien le cas des malades atteints de splénomégalie idiopathique (*fig.* 2). Il en va tout autrement des sujets souffrant de maladie du sommeil. Dans ces cas on constate que les deux courbes divergent (*fig.* 3). Par ailleurs, la courbe de l'activité cumulée des urines en fonction du temps paraît tendre vers une limite apparente L qui se situe selon les malades entre 55 et 75 % de l'activité injectée. Tout se passe donc comme si une fraction (entre 25 et 45 %) de l'activité injectée disparaissait du plasma, sans être cependant éliminée par les émonctoires habituels, au moins pendant les deux semaines d'observation.

Discussion. — Ces résultats suggèrent pour ce cas particulier une modification du modèle mathématique précédent auquel serait adjoint un compartiment supplémentaire Q (*fig.* 4). Ce compartiment se comporterait comme une trappe où IgM serait fixée puis catabolisée à un rythme lent, inapparent dans les conditions expérimentales. Cet effet de trappe correspond à une

valeur négligeable du coefficient k_5. Si l'on substitue à la courbe 1-U, la courbe L-U, on retrouve le parallélisme à la courbe plasmatique, comme si la partie de la macroglobuline non fixée dans le compartiment Q, se comportait normalement. Le modèle proposé paraît satisfaisant en ce sens qu'à partir de ses données on peut calculer une courbe U théorique qui se superpose avec une bonne approximation à la courbe expérimentale.

Il est encore prématuré d'attribuer une signification biologique au compartiment Q. Une hypothèse de travail est que l'hyper-macroglobulinémie des malades trypanosomés consiste largement en une hyperproduction d'anticorps. Ces macroglobulines anticorps iraient se fixer sur les antigènes correspondants, présents dans l'organisme, dans des sites communiquant mal avec le compartiment plasmatique. En ce qui concerne la nature de ces antigènes, il pourrait s'agir des trypanosomes présents dans le système lymphatique ou le tissu nerveux. mais on ne saurait exclure toutefois un processus d'auto-antigénéicité, par exemple à partir du tissu nerveux altéré du malade lui-même.

Nous devons à l'obligeance des Professeurs Payet et Collomb la possibilité d'étudier les malades de leur service. Nous bénéficions de l'aide des organismes suivants : Commissariat à l'Énergie Atomique, C. N. R. S,, Institut National de la Santé et de la Recherche médicale, Fondation pour la Recherche médicale française, O. M. S., Foundation Rockefeller.

(*) Séance du 29 novembre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de M. M. Foy.

(2) W. F. Barth, R. D. Wochner, T. A. Waldmann et J. L. Fahey, *J. clin. Invest.*, 43, 1964, p. 1036.
(3) M. Burstein et J. Samaille, *Ann. Biol. clin.*, 17, 1959, p. 23.
(4) R. Masseyeff, J. Gombert et J. Josselin, *Immunochemistry*, 2, 1965, p. 177.
(5) A. S. Mc Farlane, *J. clin. Invest.*, 42, 1963, p. 346.
(6) E. B. Reeve et J. E. Roberts, *J. gen. Physiol.*, 43, 1959, p. 415.
(7) C. M. E. Matthews, *Phys. Med. Biol.*, 2, 1957, p. 36.

(*Laboratoires de Biochimie et de Biophysique médicale de la Faculté de Médecine de Dakar, Sénégal.*)

CHIRURGIE CARDIAQUE. — *Implantation de valves hétérogènes dans le traitement des cardiopathies aortiques.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Binet**, **Alain Carpentier**, **Jean Langlois**, **Carlos Duran** et **Pierre Colvez**, présentée par M. Léon Binet.

Parmi les différentes méthodes utilisées, pour le remplacement des valves aortiques, l'une des plus satisfaisantes à l'heure actuelle, est l'implantation d'un appareil valvulaire allogénique conservé.

A la suite des travaux de l'un d'entre nous dans le Service du Professeur Allison, plusieurs auteurs ont, au cours de ces dernières années, utilisé ce procédé avec des résultats très encourageants (D. Ross à Londres, B. Barratt-Boyes en Nouvelle-Zélande et notre équipe au Centre Chirurgical Marie-Lannelongue).

Cependant, très vite, la méthode s'est heurtée à deux difficultés pratiques qui en ont limité l'emploi :

a. Dans certains cas d'insuffisance aortique, en effet, le diamètre de l'anneau aortique du receveur est très agrandi et, aucune valve humaine conservée n'a les dimensions nécessaires pour s'adapter à lui. Il est nécessaire de rétrécir l'anneau aortique (technique de Barratt-Boyes), ce qui complique et allonge notablement l'intervention.

b. Par ailleurs, l'obtention en nombre suffisant de valves humaines indemnes de toute lésion, et prélevées dans de bonnes conditions, se révèle très difficile dans les conditions actuelles.

Sur le plan théorique, l'appareil sigmoïdien étant pratiquement avasculaire et n'ayant plus, après préparation, les caractères de tissu vivant, ne devrait pas se comporter différemment, quelle que soit son origine, homo- ou hétérogène.

Sur le plan pratique, une expérimentation, faite par l'un d'entre nous (C. D.) à Oxford, a montré l'excellente qualité de ce matériau à moyenne échéance.

Ces appareils valvulaires hétérogènes peuvent, ainsi, être obtenus en nombre pratiquement illimité, avec un éventail très large de calibre, allant de 2 cm (valve de Porc) jusqu'à 3,5 cm (valve de Veau).

De plus, les conditions de prélèvements sont meilleures puisque la valve est prélevée au moment même de la mise à mort de l'animal, dans des conditions d'aseptie stricte et sur un animal sélectionné, c'est-à-dire jeune et indemne de toute affection.

La lyophilisation, jusqu'alors utilisée pour la conservation des greffes allogènes, ne nous a pas semblé la meilleure méthode de conservation pour les greffes hétérogènes.

Nous utilisons une solution mercurielle (solution de 2-éthyl-mercapto-benzoxagol-5 sodium carbonaté à 1 pour 5 000 d'eau bidistillée), dans

laquelle la valve est laissée pendant 3 jours, puis la solution saline équilibrée dit le milieu de Hanks, où la valve peut être conservée à 4° pendant plusieurs semaines sans altération de ses qualités mécaniques.

Cinq interventions sur l'Homme ont été pratiquées avec ce type de valves, utilisées pour différentes cardiopathies aortiques (rétrécissement aortique calcifié, insuffisance aortique majeure). La première intervention date du 23 septembre 1965, la dernière du 19 octobre 1965. Les cinq patients ont présenté des suites opératoires simples et apyrétiques. Trois malades ont une absence complète de souffle diastolique, deux malades ont un souffle diastolique apparu le jour de l'intervention et dû vraisemblablement à un mauvais calibrage de la valve. La fonction valvulaire est restée parfaite jusqu'à ce jour, c'est-à-dire avec plus de deux mois de recul pour le premier malade. Ce qui semble bien confirmer la bonne tolérance de ce type de greffes.

En chirurgie humaine, l'utilisation d'un appareil valvulaire hétérogène, conservé, n'avait, à notre connaissance, jamais été utilisée jusqu'à maintenant.

(*) Séance du 8 décembre 1965.

(Centre Chirurgical de Marie-Lannelongue,
129, rue de Tolbiac, Paris, 13e.)

CANCÉROLOGIE. — *Hétérogreffe de cellules humaines diploïdes transformées* in vitro *par le virus du sarcome de Rous du Poulet* (*souche de Bryan*). Note (*) de Mlle **Sarah Zylberbaum** et M. **Henri Febvre**, présentée par M. Robert Debré [1].

La transformation maligne de cellules embryonnaires humaines diploïdes a été obtenue sous l'action du virus du sarcome de Rous. Les cellules transformées provoquent des tumeurs pulmonaires par inoculation intraveineuse au raton nouveau-né. Les cellules tumorales ainsi greffées conservent un caryotype humain et un antigène fluorescent caractéristique, bien qu'elles ne contiennent pas de virus infectieux.

Il est établi maintenant que le virus du sarcome de Rous (VSR) peut provoquer des tumeurs malignes chez les Mammifères [C. G. Ahlström [2], K. H. Schmidt-Ruppin [3], L. Zilber [4], F. C. Jensen [5] et J. Svoboda [6]].

La souche de virus de Bryan, très peu pathogène pour le mammifère, est cependant capable de transformer *in vitro* des cellules embryonnaires normales de rat en cellules malignes, non infectieuses, mais susceptibles de donner des tumeurs par greffe sous-cutanée chez le raton nouveau-né [L. Rothschild et H. Febvre [7]].

Nous avons voulu savoir si les cellules humaines sont également sensibles à cette souche de virus du sarcome de Rous et peuvent donner naissance à des tumeurs malignes. Certaines cellules cancéreuses humaines maintenues en culture se greffent sur le raton nouveau-né dans la proportion de 18 à 72 % lorsqu'une technique appropriée est utilisée [C. M. Southam [8]].

La culture de cellules fibroblastiques musculaires que nous avons utilisée a été isolée au laboratoire à partir d'un embryon humain de 3 mois (souche EH_4).

Au 5e passage, une partie des cellules est congelée dans le diméthylsulfoxyde à 10 % et conservée dans l'azote liquide, tandis qu'une autre partie est associée à des cellules de poulet transformées par le VSR (souche Bryan, lot $IC\,B_5$).

Les cellules embryonnaires de poulet K 813 sont infectées en culot à 37°C pendant 30 mn à raison d'une particule virale pour 30 cellules. Elles sont associées aux fibroblastes embryonnaires humains 4 jours après l'infection. Le repiquage des cellules infectées et des cellules témoins non infectées est fait toutes les semaines.

L'infectiosité de la culture mixte de cellules de poulet et d'embryon humain a été contrôlée tous les 15 jours par la méthode des pocks sur membrane chorio-allantoïdienne et par inoculation sous la peau de l'aile ou le muscle pectoral de poussins âgés de 3 à 4 jours.

La ploïdie des cellules normales et transformées a été vérifiée selon la méthode de Lejeune, Gautier, Turpin [(9), (10)].

Les cultures normales d'embryon humain et les cultures transformées par le VSR ont été inoculées moins de 30 h après la naissance à des ratons nouveaux-nés de souche Wistar dans la veine de la queue. Les animaux ont reçu 10^6 cellules suspendues dans 0,25 ml de solution isotonique tamponnée, selon la technique de Southam.

Les fibroblastes d'embryon humain (*fig.* 1, *Pl.* I) cultivés avec les cellules de poulet K 813 transformées par le VSR présentent une semaine après le premier repiquage, des foyers discrets de cellules de forme polygonale (*fig.* 2, *Pl.* I).

Ces cellules sont envahissantes. Au bout de 28 jours, toute la culture est composée de cellules d'aspect épithélial (*fig.* 3, *Pl.* II) tandis que la culture témoin non infectée reste fibroblastique. On note, dans la culture transformée, des cellules de grande taille présentant parfois plusieurs noyaux. Le rythme de croissance de cette culture ne ralentit pas après 15 repiquages, soit environ 3 mois. Par contre, la culture témoin de fibroblastes humains voit sa multiplication décroître progressivement.

Au cours du premier mois l'infectiosité de la culture persiste. Le milieu de culture inoculé sur membrane chorio-allantoïdienne de poulet provoque en effet les pocks caractéristiques du VSR à raison de 10^3 PFU/ml.

Au bout de 28 jours de culture (quatre passages) l'infectiosité des cultures humaines transformées par le VSR disparaît. Cet arrêt de l'infectiosité est parallèle à la disparition des cellules de poulet avec lesquelles la culture

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Fibroblastes normaux d'embryon humain (souche EH_1). (Contraste de phase : G × 200.)

Fig. 2. — Foyer de cellules transformées d'embryon humain 10 jours après l'infection avec des cellules de poulet K 813 infectées avec le virus du sarcome de Rous. (Contraste de phase : G × 50.)

Planche II.

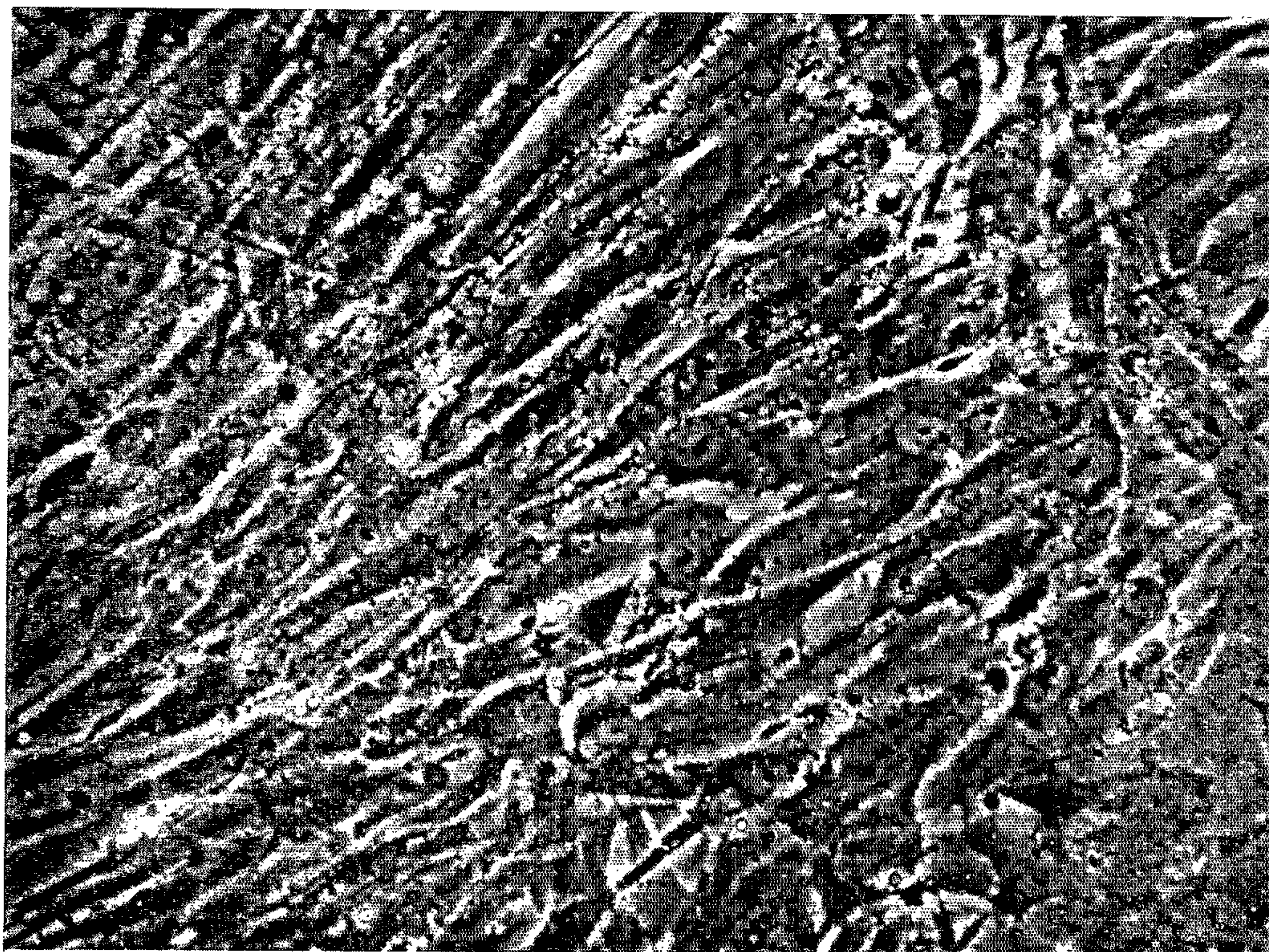
Fig. 3. — Embryon humain entièrement transformé après deux mois de culture. Noter la cellule géante plurinucléée. (Contraste de phase : G × 200.)

Fig. 4. — Deux poumons de rats prélevés à trois semaines. Noter le développement considérable du poumon de l'animal ayant subi l'injection de cellules humaines transformées par le VSR. G × 2,5.)

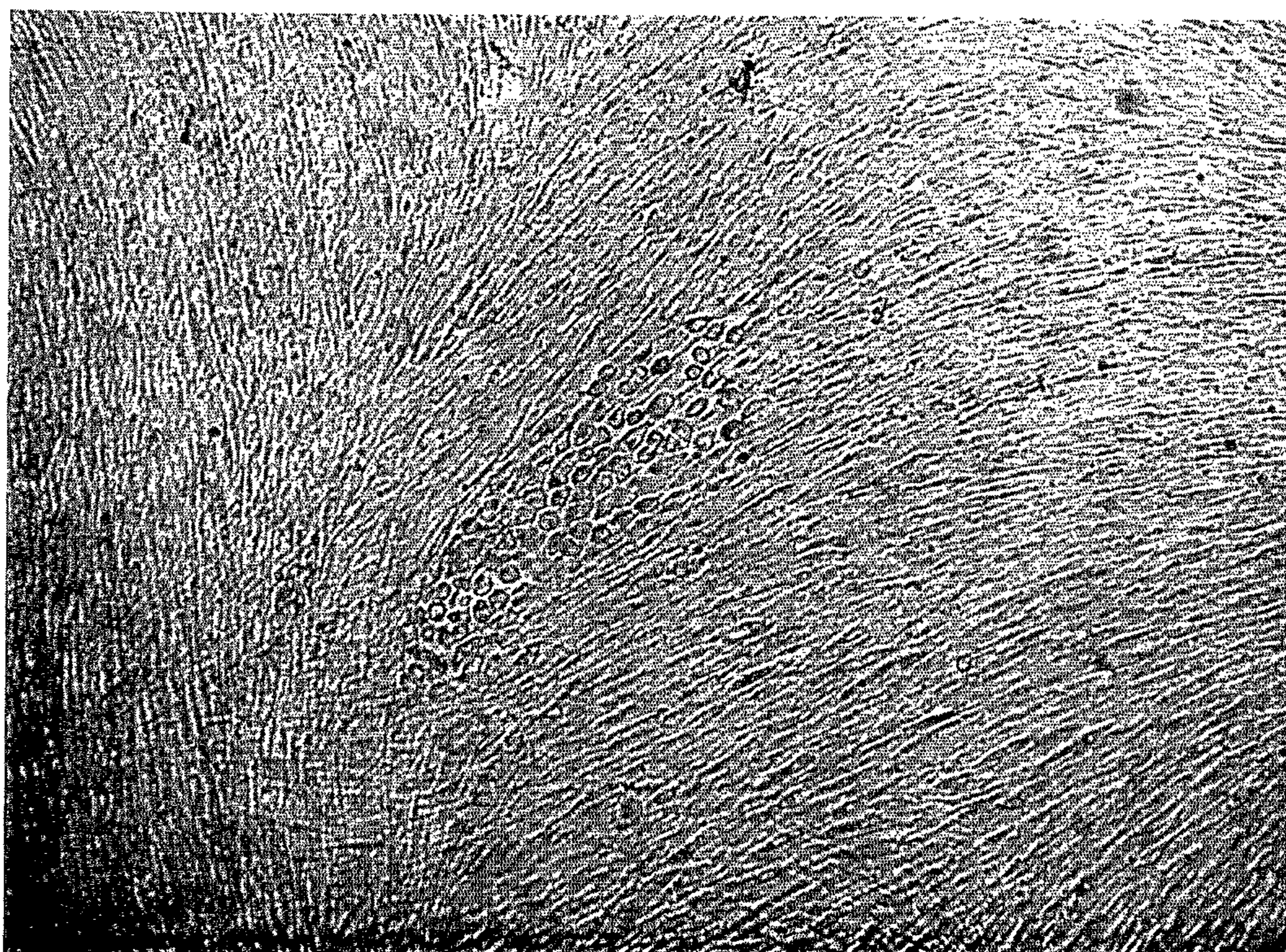
Planche III.

Fig. 5. — Histologie d'un poumon de rat trois semaines après l'injection de cellules d'embryon humain transformées par le virus du sarcome de Rous. Les alvéoles pulmonaires sont infiltrées de massifs cellulaires. (G × 250.)

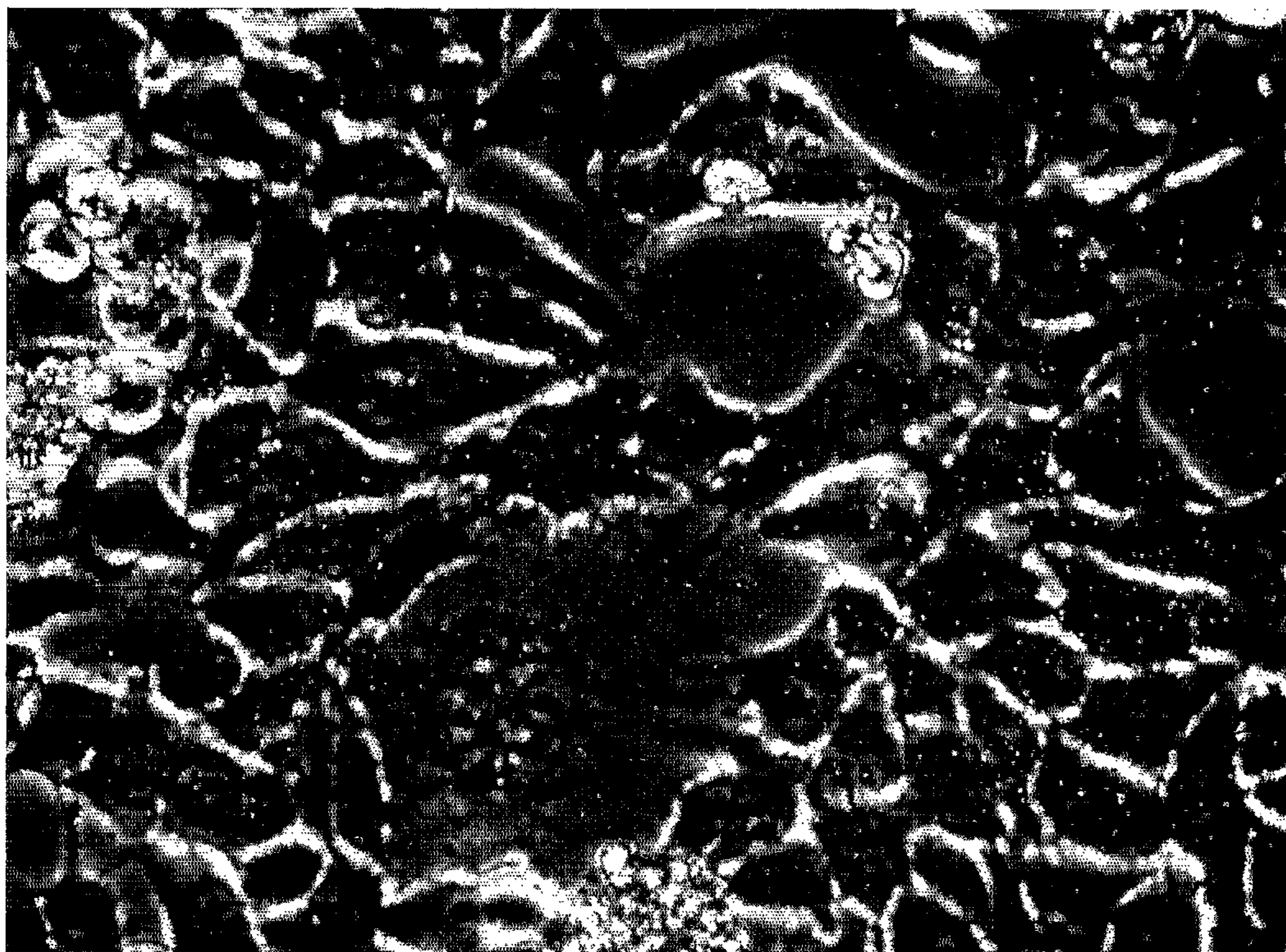
Fig. 6. — Antigène fluorescent mis en évidence dans les cellules humaines transformées par le VSR après leur hétérogreffe chez le Rat. (G × 96.)



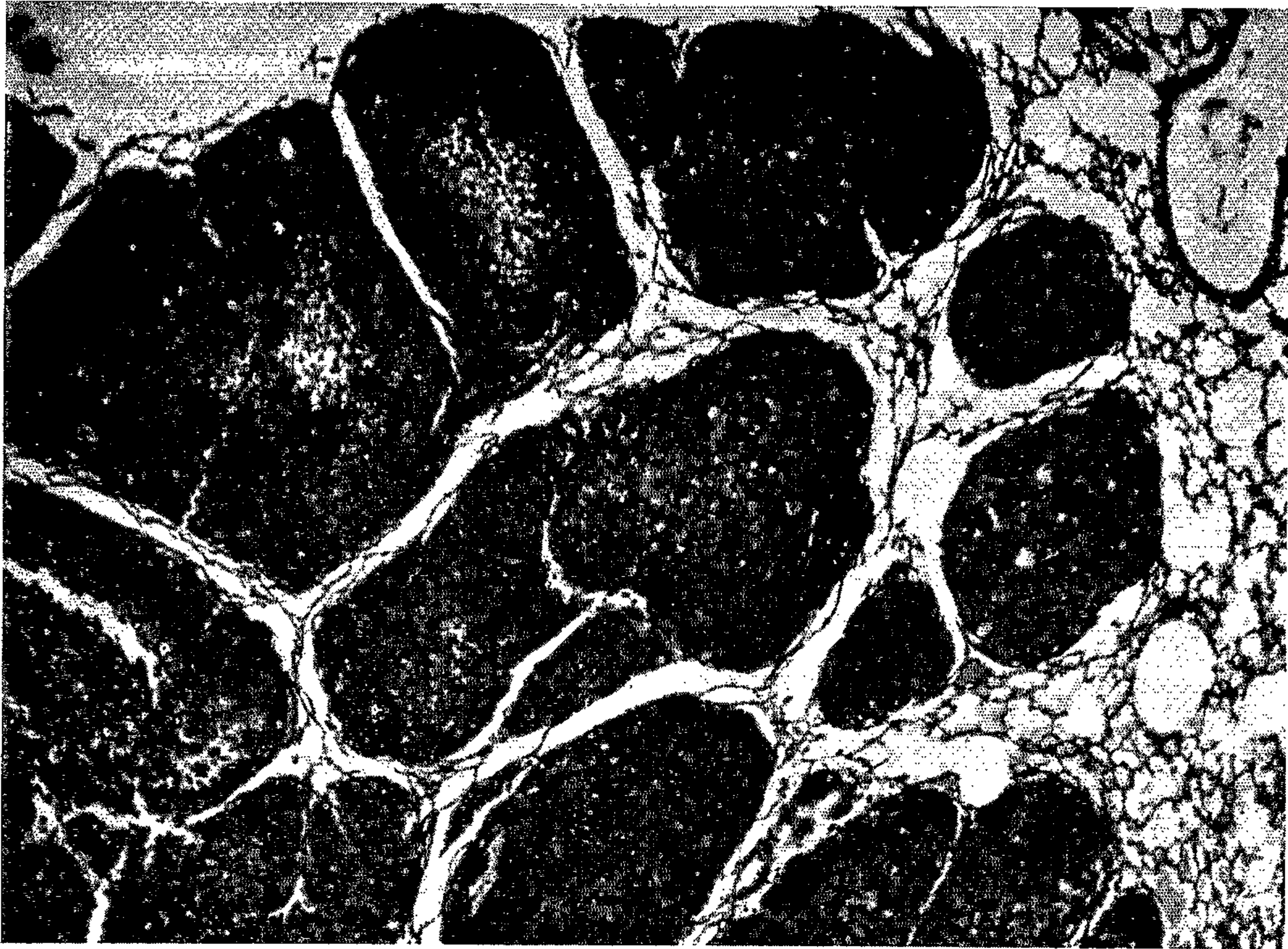
1

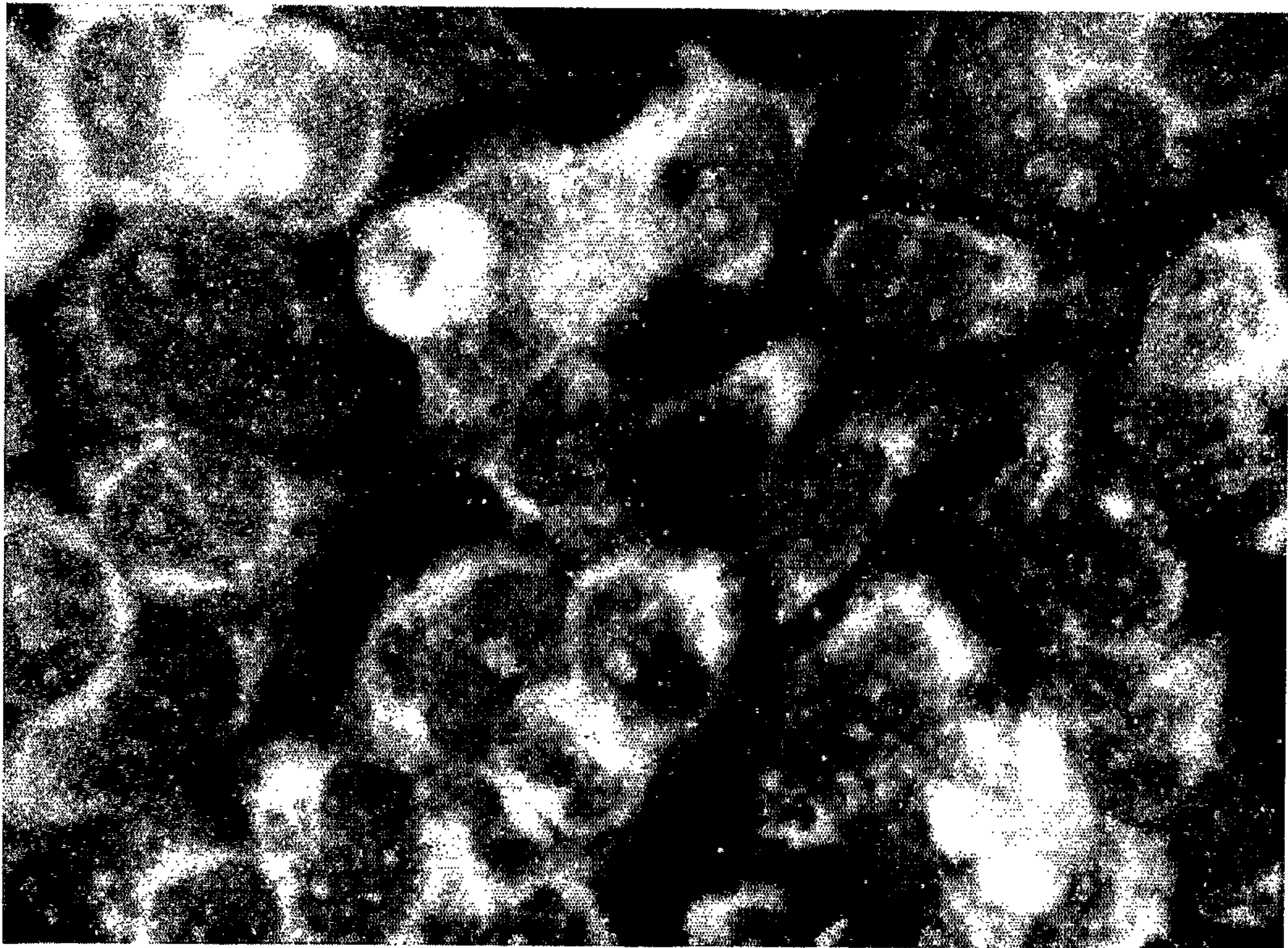


2


3


4


5


6

de fibroblastes humains avait initialement été infectée; en effet, après avoir analysé 89 mitoses, nous n'avons observé aucune métaphase à microchromosomes caractéristiques des cellules de poulet.

Au 4e passage après l'infection, nous avons observé une modification de la ploïdie ([11]). La majorité (88,4 %) des fibroblastes de la culture normale possède 46 chromosomes.

Par contre, dans les cultures de cellules transformées nous ne trouvons plus que 47,2 % de cellules diploïdes, 42,7 % tendent à devenir triploïdes.

Afin de juger de la malignité des cellules transformées, nous les avons greffées au 15e passage sur 10 ratons nouveaux-nés : 7 ratons inoculés deviennent cachectiques et meurent au bout de 3 semaines. L'autopsie révèle que les poumons d'aspect granuleux sont deux fois plus gros que ceux des animaux normaux du même âge (*fig.* 4, *Pl.* II).

L'examen histologique met en évidence la présence dans le parenchyme pulmonaire de zones tumorales constituées par des éléments d'allure souvent polygonale, tassés les uns sur les autres (*fig.* 5, *Pl.* III). Les cellules d'embryon humain normales de la souche EH_4 inoculées au 9e passage n'ont aucun effet sur les témoins sacrifiés cinq semaines après l'inoculation (9 animaux).

Nous avons pu mettre en évidence au 15e passage la présence d'un antigène dans le cytoplasme des cellules humaines transformées par le VSR, grâce à des antisérums de dindons et de poulets conjugués avec de l'isothiocyanate de fluorescéine préparés dans notre laboratoire ([12]).

Les cellules des masses tumorales pulmonaires des rats porteurs d'hétérogreffes ont été mises en culture. Elles conservent l'antigène tumoral caractéristique (*fig.* 6, *Pl.* III). L'analyse chromosomique révèle qu'il s'agit bien de cellules humaines.

Nous avons donc observé, au cours de ce travail, la transformation de cellules humaines fibroblastiques en cellules arrondies, capables de provoquer des tumeurs pulmonaires chez le raton. Cette transformation semble bien due à l'action du VSR introduit dans nos cultures par des cellules infectées de poulet K 813.

Nous nous sommes demandés tout d'abord si cette transformation n'aurait pu apparaître spontanément dans nos cultures. Pour écarter cette hypothèse, nous avons observé que les cellules témoins cultivées parallèlement sont restées fibroblastiques et diploïdes tout en se reproduisant de plus en plus difficilement au cours des passages ultérieurs, ce qui semble correspondre à une souche cellulaire parvenue au stade III de Hayflick ([13]).

Est-ce à dire que le virus du sarcome de Rous, seul ou lié à la cellule de poulet a induit une modification cellulaire puis qu'il a complètement disparu des cultures ? Il semble que non car l'analyse immunologique

des cellules humaines transformées révèle une fluorescence intracytoplasmique. Un antigène dont la nature reste à préciser est donc présent dans ces cellules; il est conservé au cours de l'hétérogreffe chez le Rat.

Des résultats analogues ont été obtenus en 1954 par F. C. Jensen, et coll., et par L. Zilber et V. Shevljaghyn, avec d'autres souches que la nôtre. Cependant, dans ces expériences, la malignité des cellules transformées n'a pu être démontrée. La greffe de cellules humaines et le fait d'avoir obtenu chez le Raton des tumeurs hétérologues, porteuses d'un antigène spécifique nous donne, semble-t-il, la preuve formelle de la cancérisation *in vitro* de cellules humaines par le virus du sarcome de Rous du poulet.

(*) Séance du 22 novembre 1965.

(1) Ce travail a été effectué avec l'aide technique de M. Michel Depardieu et de Mme Geneviève Gailliard. Il a été réalisé avec une subvention de l'I.N.S.E.R.M. (U-47).

(2) C. G. Ahlström, C. G. Jonsson et N. Forsby, *Acta Path. Microbiol. Scandinav.*, 1962, suppl. 154, p. 127-129.

(3) K. H. Schmidt-Ruppin, *Oncologia*, 17, 1964, p. 247-272.

(4) L. Zilber et V. Shevljaghyn, *Nature*, 203, 1964, p. 194-195.

(5) F. C. Jensen, A. J. Girardi, R. V. Gilden et H. Koprowski, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 53-59.

(6) J. Svoboda, *National Cancer Inst. Monograph* n° 17, 1964, p. 277-298.

(7) L. Rothschild et H. Febvre, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3530.

(8) C. M. Southam, V. I. Babcock et M. de Basi, *Cancer Res.*, 24, 1964, p. 345-355.

(9) J. Lejeune, M. Gautier et A. Turpin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 602.

(10) J. Lejeune, M. Gautier et A. Turpin, *Rev. Fr. Et. Clin.*, 5, 1960, p. 406-408.

(11) E. Saksela, *Proc. Human Diploïd Cell Strain*, Opàtija, 1963, p. 71-77.

(12) A. Teyssie, L. Rothschild et H. Febvre (à paraître).

(13) L. Hayflick, M. Pollard Ed, *Perspective in Virology*, III, 1963, chap. 13, p. 213-237.

(*Groupe de Biologie cellulaire et de Culture de Tissus de l'I.N.S.E.R.M.*,
(*Service de Cytobiologie de l'Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer*,
B. P. n° 8, *Villejuif, Val-de-Marne.*)

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE ET UNIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 261.

JUILLET-DÉCEMBRE 1965.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Pages.

GROUPE 0 :

HISTOIRE DES SCIENCES.

Histoire des sciences.

GROUPE 1 :

MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Logique.

Pages.

Théorie des ensembles.

Théorie des nombres.

Algèbre.

Topologie.

Analyse mathématique.

Géométrie.

Mathématiques appliquées.

Calcul des probabilités.

Mécanique des fluides.

Mécanique physique.

Mécanique appliquée.

GROUPE 3 :
ASTRONOMIE.

Astronomie.

GROUPE 4 :
PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Mécanique statistique.

Relativité.

Physique théorique.

Pages.

GROUPE 5 :

PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Physique générale.

Métrologie.

Chaleur.

Thermodynamique.

Acoustique.

Électricité.

Optique.

GROUPE 6 : PHYSIQUE.

Physique atomique.

Physique moléculaire.

Optique quantique.

Physique des radiations.

Physique des solides.

Théorie des solides.

Physique nucléaire.

Physique corpusculaire.

GROUPE 7 : CHIMIE PHYSIQUE.

Chimie physique.

Chimie minérale.

Chimie organique.

GROUPE 9 :

MINÉRALOGIE, GÉOLOGIE, PÉDOLOGIE, PALÉONTOLOGIE.

Minéralogie.

Géologie.

GROUPE 10 :

GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION, PHYSIQUE DU GLOBE

Géographie.

Physique du globe.

Physiologie végétale.

Biologie végétale.

Phytogénétique.

Écologie végétale.

GROUPE 12 :

ZOOLOGIE ET BIOLOGIE ANIMALE.

Anthropologie.

Zoologie.

Morphologie.

Physiologie.

Génétique.

GROUPE 13 :

BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Physique biologique.

Chimie biologique.

Chimie végétale.

Immunologie.

GROUPE 14 :

PATHOLOGIE,
MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Pathologie.

Médecine.

Chirurgie.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Congrès.

Ouvrages.

Prix et bourses.

Prix et subventions attribués.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

MM. Pages.

F

K

P

Q

U

GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e).
Éditeur-Imprimeur-Libraire.
172192

Imprimé en France.